# VERHANDELINGEN

DER

# KONINKLIJKE AKADEMIE

VAN

# WETENSCHAPPEN

### EERSTE SECTIE

(Wiskunde - Natuurkunde - Scheikunde - Kristallenleer - Sterrenkunde - Weerkunde en Ingenieurswetenschappen)

DEEL VII

MET 19 PLATEN

AMSTERDAM — JOHANNES MÜLLER April 1901

# California Academy of Sciences

Presented by Koninklijke Akademie van Wetenschappen,
Amsterdam.
January , 1907.





## VERHANDELINGEN

DER

# KONINKLIJKE AKADEMIE

VAN

## WETENSCHAPPEN

### EERSTE SECTIE

(Wiskunde - Natuurkunde - Scheikunde - Kristallenleer - Sterrenkunde - Weerkunde en Ingenieurswetenschappen)

DEEL VII

MET 19 PLATEN

CIENCE COUNTY

100 mm

AMSTERDAM — JOHANNES MÜLLER
April 1901



## INHOUD.

- 1. S. L. VAN Oss. Das regelmässige Sechshundert-Zell und seine Selbstdeckenden Bewegungen. (Mit 14 Tafeln).
- 2. E. Mulder. Over peroxy-zwavelzuur zilver en peroxy-azijnzuur zilver. (6° Verhandeling).
- 3. Alicia Boole Stott. On certain series of sections of the regular four-dimensional Hypersolids. (With 5 plates).
- 4. P. H. Schoute. Les hyperquadriques dans l'espace à quatre dimensions (Etude de géométrie énumérative).
- 5. R. Sissingh. Propriétés générales des images formées par des rayons centraux traversant une série de surfaces sphériques centrées.
- 6. E. Mulder. Over peroxy-azijnzuur zilver en, als vervolg, over peroxy-zwavelzuur zilver. (7<sup>e</sup> Verhandeling).
- 7. J. M. VAN BEMMELEN. Bijdrage tot de wetenschappelijke biographie van G. J. Mulder. Historisch-kritische beschouwing van zijn werk: "De scheikunde der bouwbare aarde."

Digitized by the Internet Archive in 2012 with funding from California Academy of Sciences Library

# Das regelmässige Sechshundertzell und seine Selbstdeckenden Bewegungen

VON

### S. L. VAN OSS.

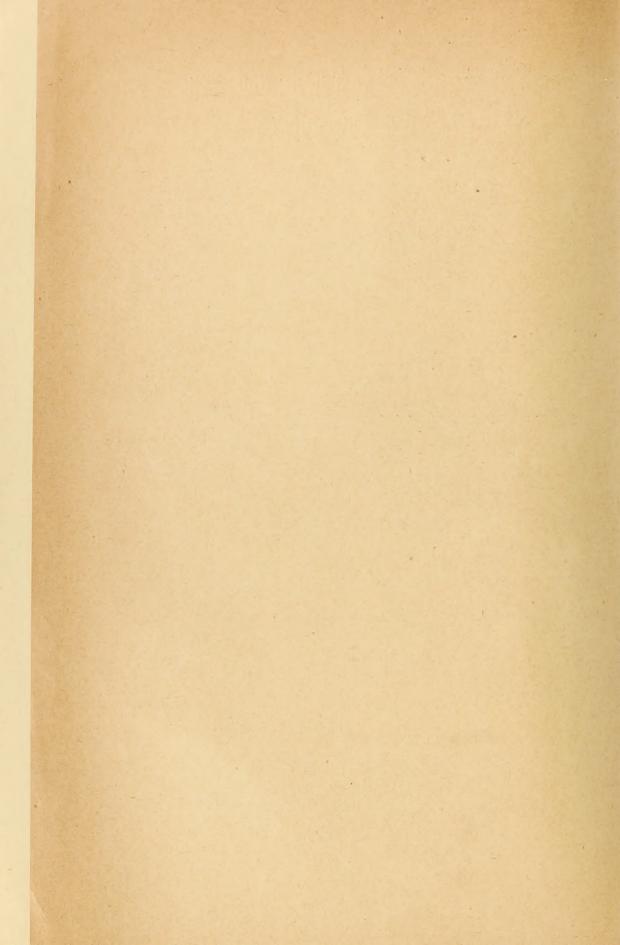
Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

Deel VII. No. 1.

(Mit IO Tafeln.)

JOHANNES MÜLLER.
December 1899.



# Das regelmässige Sechshundertzell und seine Selbstdeckenden Bewegungen

VON

## S. L. VAN OSS.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

Deel VII. No. 1.

(Mit 14 Tafeln.)

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
December 1899.



# Das regelmässige Sechshundertzell und seine selbsdeckenden Bewegungen

VON

### S. L. VAN OSS.

Wesentliche Grundlage dieser Arbeit sind die hierbei vorgelegten Projectionen der Tafeln III bis VIII. Die Projectionen der Tafeln I und II wurden schon in meiner Inaugural-Dissertation 1) publicirt und untersucht. Ich reproducire sie hier in der Meinung, dass ein Überblick über die sämtlichen regelmässigen Gebilde von vier Dimensionen wohl erwünscht sei, zumehr weil die Punktgruppen der regelmässigen  $Z^{600}$  und  $Z^{120}$  diejenigen der einfacheren Zelle enthalten. Das zu vergleichende Material liegt also sämtlich vor. Auch die beiden Tafeln IX und X, welche Projectionen des  $Z^{120}$ enthalten, lasse ich ausser Betracht. Sie sind nur der Vollständigkeit wegen hinzugefügt worden. Ihre Leistungsfähigkeit bei irgend welcher geometrischen Untersuchung, dieses Gebilde betreffend, ist wohl nicht fraglich. Ohne Weiteres liefern sie die von Herrn P. H. Schoute<sup>2</sup>) behandelten räumlichen Projectionen nach den Richtungen der ersten, zweiten und dritten Querlinien, während sie mittels sehr einfacher Constructionen die räumlichen Schnitte senkrecht zu diesen Querlinien zu bestimmen gestatten. Sie sind aus den  $Z^{600}$ Projectionen der Tafeln IV und V abgeleitet worden. Ich habe es unterlassen alle den Tafeln III bis VIII entsprechenden  $Z^{120}$ -Pro-

<sup>&#</sup>x27;) Die Bewegungsgruppen der reg. Gebilde von vier Dimensionen 1894.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Reg. Schnitte und Projectionen des Z<sup>120</sup> und Z<sup>600</sup> Verhandelingen I II N°. 7. 1894.

jectionen zu construiren, weil die beiden an dieser Stelle vorgelegten allerdings hinreichend sind, eine klare Vorstellung des  $Z^{120}$  zu vermitteln.

Die Projectionen des  $Z^{600}$  wurden mit ausschliesslicher Rücksicht auf die Bestimmung der selbstdeckenden Bewegungen dieses Gebildes angefertigt. Idem sie aber, so zu sagen ungefragt, sich darboten zu Bemerkungen allerlei Art, so habe ich im ersten Abschnitte dieser arbeit eenige Ergebnisse, welche ohne jede Construction aus denselben hervorgehen, zusammengestellt.

I.

1. Die Lage eines Gebildes im Raume von vier Dimensionen ist bestimmt durch seine Projectionen auf die Ebenen eines rechtwinkeligen Coordinatensystems. Von diesen Projectionen sind irgend zwei auf ein Paar normaler Ebenen schon genügend, die Lage anzugeben.

Es seien nun die Ebenen  $X_1OX_2$ ,  $X_2OX_3$ ,  $X_3OX_4$ ,  $X_4OX_1$ , mit den positiven Halbachsen auf die Ebene des Papiers umgeklappt:  $OX_1$  nach unten,  $OX_2$  nach rechts,  $OX_3$  nach oben,  $OX_4$  nach links, es seien weiter  $A_{12}$ ,  $A_{34}$  die Projectionen eines Punktes A auf  $X_1OX_2$  und  $X_3OX_4$ , so lassen sich die Projectionen  $A_{23}$  und  $A_{41}$  sofort angeben.

Beachtet man nun, dass je zwei nebeneinanderliegende der umgeklappten Ebenen einen Coordinatenraum von drei Dimensionen bestimmen, und dass die Projection eines Punktes auf diesen Raum, durch die Projectionen auf die beiden Ebenen bestimmt wird, so lässt sich das obige System von vier Projectionen nach Belieben auch als die Projectionen auf die vier Coordinatenräume betrachten.

Nach diesem Prinzip habe ich nach den Angaben Puchta's  $^1$ ) die Projectionen der Tafel III gezeichnet, und durch Drehung und Doppeldrehung um  $X_2OX_3$  und  $X_4OX_1$  die übrigen  $Z^{600}$ -Projectionen hergeleitet. (Ich bin der Puchta'schen Bezeichnung nicht gefolgt, weil es mir zweckmässiger erschien, je zwei diametral gegenübereinanderliegende Ecken durch gleiche positive und negative Zahlen zu bezeichnen).

<sup>1)</sup> Wiener Sitzungsberichte. Bd. 95. 1887.

2. Aus irgend welchem dieser Projectionensysteme lässt sich die die folgende Ubersicht über das  $Z^{600}$  herleiten.

Die Ecken des Zelles liegen, regelmässige Punktgruppen um irgend eine Hauptdiagonale bildend, in sieben zu dieser Diagonale normalen Räumen. So liegen z. B. um die Diagonale 1–1 herum:

Diese Punktgruppen liegen alle ähnlich, bezw. reciprok zu einander.

Diese Ecken sind auf folgende Weise durch Kanten verbunden:

```
180 | Die Kanten des I_1,\ D,\ (ID),\ D',\ {I_1}' sind Kanten des Zelles.
```

Von 1 aus gehen 12 Kanten nach den Ecken des  $I_1$ ; die ähnlich liegenden Ecken von  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_2'$ ,  $I_1'$  sind nach der Reihe mit einander verbunden, und die Ecken des  $I_1'$  mit -1.

 $2 \times 120$  Die Ecken je einer Seitenfläche des D (D') sind verbunden mit den zu dieser Fläche reciprok liegenden Ecken des  $I_1$  und  $I_2$ . ( $I_1'$  und  $I_2'$ ).

Die Ecken je einer I-Fläche des (ID) sind verbunden mit der zu dieser Fläche reciproken Ecke des D und des D'.

Die Ecken je einer D-Fläche des (ID) sind verbunden mit der zu dieser Fläche reciproken Ecke des  $I_2$  und des  $I_2'$ .

Die 600 Seitentetraeder liegen wie folgt:

3. Betrachten wir die vorliegenden Projectionensysteme aus dem Gesichtspunkte, dass je zwei nebeneinanderliegende Projectionen die Projection auf einen Coordinatenraum bestimmen, so fällt es auf, dass die Tafeln III, IV und V gerade die von Prof. Schoute behandelten regelmässigen Projectionen liefern:

Die linke, wie die untere Hälfte der Tafel IV und der Tafel V liefern die Projection des  $Z^{600}$  in der Richtung einer Hauptdiagonale D.

Die rechte, wie die obere Hälfte der Tafel V liefern die Projection in der Richtung einer ersten Querlinie  $Q_1$ .

Die rechte, wie die obere Hälfte der Tafel IV liefern die Projection in der Richtung einer zweiten Querlinie  $Q_2$ .

Irgend welche Hälfte der Tafel III liefert die Projection in der Richtung einer dritten Querlinie  $Q_3$ .

Bezeichnen wir mit d,  $q_1$ ,  $q_2$  die Hauptdiagonalen und Querlinien des Gebildes  $I_1$  und mit s den Schnitt zweier Seitenflächen desselben, die in einer Ecke, doch nicht in einer Kante zusammenstossen, so ist leicht zu sehen, dass :

Die Projection des  $Z^{600}$  in den Richtungen der D bzw. der  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  gehen also aus dem Zelle hervor, wenn man die um eine Diagonale herumliegenden Gebilde  $I_1$ , D,  $I_2$ , (ID),  $I_2'$ , D',  $I_1'$  ersetzt durch ihre Projectionen in den Richtungen der  $q_1$ , bzw. der  $d_1$ ,  $q_2$ , s.

4. Ein anderes Problem, das zu den Projectionen der Tafel III in naher Beziehung steht, ist die Construction eines Schlegelschen Modelles.

Bekanntlich beansprucht das Modell des Brill'schen Verlags nicht, ein treues Abbild eines  $regelmässigen\ Z^{600}$  zu sein. Schon aus der Projection in der Richtung einer  $Q_3$ , welche als ein besonderer Fall des Schlegelschen Modelles betracht werden kann, geht hervor, dass die inneren "Drahtkörper", wie das äussere, eine tetraedrische Symmetrie zeigen sollten. Um dies deutlich zu machen, habe ich, aus der Tafel III die den inneren Drahtkörpern entsprechenden Gebilde herausgenommen und in der Tafel III<sup>a</sup> besonders gezeichnet. Wenn auch diese nicht den Drahtkörpern einer centralen Pro-

jection ähnlich sind, so kommen sie doch, was ihre Symmetrie betrift mit denselben uberein, und setzen genügend in 's Licht, wie sehr das jetzige Modell von einer centralen Projection eines regelmässigen  $Z^{600}$  abweicht.

Es wäre eine geringe Mühe aus den Projectionen der Tafel III eine centrale Projection abzuleiten. Es würde sich dann empfehlen das Projectionscentrum in der umgeschriebenen Hypersphär zu nehmen. Es werden dann die Projectionen aller in Kreisen liegenden Ecken wieder in Kreise fallen. Normale Kreispaare werden in einer solchen Projection zu conjugirten Kreispaaren 1) u. s. w. Das Modell würde ein Gerüste von 36 conjugirten Paaren von Zehnecken zeigen, welche sich zu je sechs in den 120 Ecken schneiden. (Man vergleiche II 4).

Vielleicht wäre es am zweckmässigsten das Projectionscentrum in einer Ecke zu wählen. Das Modell würde alsdann eine ikosaedrische Symmetrie erhalten. Die Ecken der oben erwähnten Gebilde  $I_1$ ,  $D_1$   $I_2$ , (ID),  $I_2'$ , D',  $I_1'$  würden sich in concentrische Schichten Lagern, und zugleich mit dem Erlangen der Vortheile einer stereographischen Projection, würde der Übelstand des jetzigen Modelles, dass die Drahtkörper Abbildungen von in gebrochenen Räumen liegenden Gebilden sind, vermieden.

<sup>1)</sup> Zwei Kreise welche bezüglich einander so liegen, dass jeder Kugel durch einen derselben von den andern normal geschnitten wird, heissen conjugirt. Über die Bedeutung solcher Kreispaare für die Abbildung der Bewegungen im vierdimensionalen Räume auf den dreidimensionalen, sieh E. Goursat: Sur les substitutions orthogonales et les divisions régulières de l'espace. Annales de l'École normale superieure t.6 1889. In dieser Arbeit werden alle endlichen Gruppen der orthogonalen Substitutionen von vier Variabeln aufgezählt.

Über Drehungen und Doppeldrehungen um ein Paar conjugirter Kreise sieh des Verfassers Aufsatz in Nieuw Archief IV 1898.

### II.

1. Zu der Bestimmung der selbstdeckenden Bewegungen des  $Z^{600}$  schicken wir die folgenden Prinzipien voraus:

Eine einfache Drehung um eine Ebene lässt die Projection auf diese Ebene ungeändert, während sie in der Projection auf die normale Ebene eine Drehung hervorbringt.

Eine Doppeldrehung um ein Paar normaler Ebenen erzeugt in den beiden Projectionen auf dieselben eine Drehung um den gemeinsamen Punkt.

Wenn die Substitution der Ecken, welche einer selbstdeckenden Drehung der einen Projection entspricht, die andere, zu dieser normale, gänzlich ungeändert lässt, so entspricht dieser Substitution eine selbstdeckende einfache Rotation des projicirten Gebildes.

Bringt die erwähnte Substitution auch eine Drehung in der normalen Projection hervor, so ist die erzeugende Bewegung eine selbstdeckende Doppeldrehung.

Ist aber die Substitution, welche einer selbstdeckenden Drehung in der einen Projection entspricht, in der andern weder identisch noch einer Drehung acquivalent, so entspricht derselben keine selbstdeckende Bewegung des projicirten Gebildes.

Zu jeder selbstdeckenden Bewegung eines Gebildes gehört eine oder gehören ein Paar regelmässiger Projectionen. Umgekehrt wird die Kenntnis aller regelmässigen Projectionen zu der Bestimmung der selbstdeckenden Bewegungen führen.

Es ist hierbei zu bemerken, dass eine Doppeldrehung, deren beide Componente einander gleich sind, oder, wie diese von Herrn W. A. Wythoff  $^1$ ) genannt wurde, eine gleichschenkliche Doppeldrehung, zu einer unendlichen Anzahl normaler Ebenenpaare, und desshalb auch zu einer unendlichen Anzahl regelmässiger Projectionen gehört. Wir werden aber im Folgenden sehen, dass die vorliegenden Projectionen gerade diejenige sind, welche zu der Bestimmung der selbstdeckenden Bewegungen des  $Z^{600}$  und des  $Z^{120}$  nötig sind.

<sup>1)</sup> W. A. Wythoff. De Biquatonion als Bewerking in de ruimte van vier afmetingen. Diss. Amsterdam 1898.

### 2. Tafel III.

Die Projectionsebenen  $^1$ ) enthalten, je nach dem Schema D  $Q_2$   $Q_1$   $Q_3$   $Q_1$   $Q_2$  D  $Q_2$   $Q_1$   $Q_3$   $Q_1$   $Q_2$ , zwei Hauptdiagonalen, vier erste, vier zweite, und zwei dritte Querlinien, zu normalen Paaren angeordnet. Sie schneiden acht Seitenflächen und vier Seitentetraeder.

Die Ebene  $X_3OX_4$ , zum Beispiel, geht durch die Ecke 1, durch den Mittelpunkt der Seitenfläche 1412, durch die Mitte der Kante 412, durch den Mittelpunkt des Tetraeders 412 23 25, u. s. w.

Indem also jede Ebene, zu welcher eine Projection wie die vorliegende gehört, zugleich 8 Seitenflächen normal in zwei symmetrische Teile zerlegt, oder vier Tetraeder normal in einer ersten Querlinie desselben schneidet, ergibt sich für die Anzahl solcher Ebenen  $\frac{1200}{8} \times 3$  oder  $\frac{600}{4} \times 3 = 450$ . Diese Ebenen sind zu 225 normalen Paaren angeordnet.

Wenn man das System dieser Projectionen mit den quadratischen Projectionen des  $Z^{24}$  (Tafel II) vergleicht, so sieht man unmittelbar, dass die  $Z^{600}$ -Ecken  $\pm$  (1 56 46 51 15 17 21 33 18 22 26 30) eine  $Z^{24}$ -Punktgruppe bilden. Indem es nun 9 Ebenenpaare gibt, auf welche das  $Z^{24}$  sich so projicirt, so ergibt sich für die Anzahl solcher Punktgruppen im  $Z^{600}$ :  $\frac{225}{9}$  == 25. Selbstredend gibt es dann 75  $Z^{8}$ - und  $Z^{16}$ -Punktgruppen (vgl. Tafel I).

Die Projectionen der Ecken sind in neun Kreisen quadratisch angeordnet, der nte Kreis, von aussen ab gezählt, irgend einer Projection, entspricht dem nten von innen ab gezählten der zu dieser normalen Projection. Die Projectionen der Ikosaeder, in deren Ecken die von den Zellecken ausgehenden Kanten enden, zeigen sich daher in neun verschiedenen Formen.

Die Ecken, deren Projectionen auf eine Ebene zu zweien zusammenfallen, haben ihre Projectionen auf der normalen Ebene in bezüglich dem Mittelpunkt gegenübereinanderliegenden Punkten. Die Ecken, deren Projectionen auf eine Ebene zu vieren zusammenfallen, haben ihre Projectionen auf die normale Ebene in den Ecken eines Quadrats.

Eine Substitution der Ecken, die einer Drehung <sup>1</sup>/<sub>2</sub> irgend einer der vier Projectionen entspricht, lässt entweder die normale Pro-

<sup>&#</sup>x27;) Hier wie in der Folge wird der Coordinatenursprung im Zellmittelpunkt gedacht.

jection ungeändert, oder sie bringt auch in letzterer die Drehung  $^{1}/_{2}$  hervor. Hieraus folgt dass die einfache Drehung  $^{1}/_{2}$  und die Doppeldrehung  $^{1}/_{2}$  zu der Bewegungsgruppe des  $Z^{600}$  gehören.

Eine Substitution der Ecken, welche einer Drehung  $^{1}/_{4}$  irgend einer Projection entspricht, kann nur dann eine Operation der  $Z^{600}$  Gruppe sein, wenn sie auch eine Drehung  $^{1}/_{4}$  in der normalen Projection erzeugt:

Erteilen wir z. B. der Projection auf  $X_3$   $OX_4$  die Drehung  $(1/4)_{34}$ . Dieser Drehung entsprechen sehr viele Substitionen der Ecken; aber nur zwei derselben sind selbstdeckenden Bewegungen aequivalent, nämlich:  $(1\ 56\ -1\ -56)\ (51\ 46\ -51\ -46)\ (2\ 60\ -2\ -60)\dots$  und  $(1\ 56\ -1\ -56)\ (51\ -46\ -51\ 46)\ (2\ -57\ -2\ 57)\dots$  Die erste entspricht der Doppeldrehung  $(1/4)_{34}\ (1/4)_{21}$ , die zweite der Doppeldrehung  $(1/4)_{34}\ (1/4)_{12}$ .

Zu jedem der 225 Ebenenpaare gehören also die folgenden Operationen der  $Z^{\circ 00}$  Gruppe :

2 einfache Drehungen  $\frac{1}{2}$ 4 Doppeldrehungen  $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$ 1 Doppeldrehung  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ 1 identische Operation.

Zu der Aufzählung der sämtlichen zu diesen Ebenenpaaren gehörigen Operationen ist zu bemerken, dass die Doppeldrehungen  $^{1}/_{4}$   $^{1}/_{4}$  und  $^{1}/_{2}$   $^{1}/_{2}$  solche sind, zu welchen eine unendliche Anzahl von Trägern gehört. Es erhebt sich also die Frage, ob diese wohl alle von einander verschieden seien, und, wenn nicht, wie viele der 225 Ebenenpaare zugleich als Träger einer einzigen Doppeldrehung auftreten? Nun leuchtet ein, dass eine Substitution der Ecken, welche einer Droppeldrehung  $^{1}/_{4}$  aequivalent ist, aus 30 Cykeln, je von vier Elementen, besteht. Jeder Cykel entspricht einer Drehung  $^{1}/_{4}$  einer der 450 Ebenen in sich selbst; es bewegen sich also jedesmal 15 Paare in sichselbst, und es gibt, also nur  $^{225}/_{45} \times 4 = 60$  unter einander verschiedene Doppeldrehungen  $^{1}/_{4}$   $^{1}/_{4}$ .

Die Doppeldrehung 1/2 1/2 vertauscht je zwei diametral-gegenüberliegende Ecken; es ist also ganz gleichgültig, welches Ebenenpaar man als Träger betrachtet. Diese Operation kommt, wie die identische, nur einmal in der Gruppe vor.

Die zu den sämtlichen 225 Ebenenpaaren gehörigen Operationen der  $Z^{600}$  Gruppe sind also:

### 3. Tafel IV.

Durch geeignete Doppeldrehung um  $X_1$  O  $X_2$  und  $X_3$  O  $X_4$  lässt sich das  $Z^{600}$  der vorigen Tafel in eine solche Lage bringen, dass die Seitenfläche 34 46 -54 zu der Ebene  $X_2$  O  $X_3$  parallel wird; zugleich werden dann auch die Seitenflächen 39 52 -44, 41 -36 -55, u. s. w. parellel, und 5 6 8, 3 10 11, 51 58 59 u. s. w. normal zu dieser Ebene. Die Projectionen auf  $X_4$  O  $X_4$  und  $X_2$  O  $X_3$  werden dann, wie es die Figur zeigt, regelmässig-sechseckig.

Die letztgenannten Projectionsebenen enthalten je abwechselnd 3 Hauptdiagonalen und 3 zweite Querlinien; sie sind zu sechs Seitenflächen parallel und schneiden eine gleiche Anzahl derselben normal in ihren Mittelpunkten. Es gibt also  $\frac{1200}{6} = 200$  Ebenen, zu 100 normalen Paaren auf welche das  $Z^{500}$  sich regelmässig-sechseckig projicirt.

Die Ecken, deren Projectionen auf die eine Ebene zu dreien zusammenfallen, haben ihre Projectionen auf die normale Ebene in
den Ecken eines regelmässigen Dreiecks. Die Ecken, deren Projectionen auf die eine Ebene zu sechsen zusammenfallen, haben ihre
Projectionen auf die normale Ebene in den Ecken eines regelmässigen Sechsecks.

Es gibt eine Substitution der Ecken, welche eine Drehung  $^1/_3$  in der einen sechseckigen Projection erzeugt, während sie in der zu dieser normalen Projection keine Änderung hervorruft. Hieraus folgt, dass die entsprechende einfache Drehung  $^1/_3$  eine selbstdeckende Zellbewegung ist. Weil die Bewegungen um zwei normale Ebenen von einander unabhängig sind, so ist auch die Doppeldrehung  $^1/_3$   $^1/_3$  eine Operation der  $Z^{600}$  Gruppe. Stellt man diese Bewegungen mit der Operation  $^1/_2$   $^1/_2$  zusammen, so erfolgen noch die Doppeldrehungen  $^1/_2$   $^1/_6$  und  $^1/_6$   $^1/_6$ .

Die zu einem Paare 6-eckiger Projectionen gehörige Untergruppe der  $Z^{500}$ -Gruppe besteht also aus den folgenden Operationen:

aus 4 einfachen Drehungen 
$$\frac{1}{3}$$
  
4 Doppeldrehungen  $\frac{1}{6}$   $\frac{1}{6}$   $\frac{1}{2}$   
4 ,,,  $\frac{1}{3}$   $\frac{1}{3}$ 

Die Doppeldrehungen  $\frac{1}{3}$   $\frac{1}{3}$  und  $\frac{1}{6}$   $\frac{1}{6}$  sind aber nur zum Teil unter einander verschieden. Bei jeder dieser Bewegungen bewegen sich 10 der 100 Ebenenpaare in sich selbst; es ist desshalb nur der zehnte Teil untereinander verschieden.

Die sämtlichen zu den 100 Ebenenpaaren gehörigen Operationen der  $Z^{600}$  Gruppe sind also:

400	einfache Drehungen	$^{1}/_{3}$	
400	Doppeldrehungen	1/6	$1/_2$
40	, ,,,	$\frac{1}{3}$	$1/\tilde{3}$
40	77	$\frac{1}{6}$	$^{1}/_{6}$

ausser der schon oben bestimmten Operation  $^1\!/_2$   $^1\!/_2$  und der identischen Operation.

### 4. Tafel V.

Aus der vorigen Lage wird das  $Z^{600}$  durch eine einfache Drehung um  $X_3$  O  $X_4$  mit der Kante 1 2 in die Ebene  $X_2$  O  $X_3$  gebracht. Die Projectionen auf diese Ebene und auf  $X_1$  O  $X_4$  gestalten sich dann, wie es die Figur zeigt, regelmässig-zehneckig.

Man sicht unmittelbar, dass diese Projectionsebenen je zehn Kanten enthalten, welche ein regelmässiges Zehneck bilden. Zugleich ergibt sich für, die Kantenlänge  $a_{690}$  der Wert  $\frac{1}{2}R\sqrt{10-2\sqrt{5}}$ .

Die Anzahl solcher Projectionsebenen ist  $\frac{720}{10} = 72$ , zu 36 normalen Paaren.

Hieraus folgt, das eine Hypersphär regelmässig umsponnen wird von 72 Kreisen zu 46 normalen Paaren, welche sich zu je sechs in den Ecken regelmässiger Zehnecke schneiden.

Die Ecken, deren Projectionen auf die eine Ebene zu je fünf zusammenfallen, haben ihre Projectionen auf die normale Ebene in den Ecken regelmässiger Funfecke, während die zehn äusseren Ecken der einen Projection den im Mittelpunkte der anderen zusammenliegenden entsprechen.

Die Drehung der Periode 5 irgend einer der zehneckigen Projectionen ergibt sich als einer selbstdeckenden einfachen Drehung des  $Z^{600}$  entsprechend.

Die Combination dieser einfachen Drehungen untereinander und mit der Operation  $^{1}/_{2}$   $^{1}/_{2}$  erzeugt die zu jedem der 36 Ebenenpaare gehörige Untergruppe, welche aus den folgenden Operationen besteht:

4	einf. Drehungen	$1/_{5}$	
4	"	$^{2}/_{5}$	
4	Doppeldrehungen		$^{-1}\!/_{2}$
4	12	$^{3}/_{10}$	
8	11	$\frac{1}{5}$	
8	,,		1/10
4	,,		$\frac{1}{10}$
4	,,	$^{1}/_{5}$	
4	,,	$\frac{3}{10}$	$\frac{3}{10}$
4	,,	$\frac{2}{5}$	$^{2}/_{5}$
1	**	$\frac{1}{2}$	1/2
1	identischer Operatie		

Es lässt sich nun aus der Figur leicht nachweisen, dass bei jeder der gleichschenklichen Doppeldrehungen der Perioden 5 und 10 sechs gleichberechtigte normale Ebenenpaare sich in sich selbst bewegen. Bei der Aufzählung der sämtlichen zu den 36 Ebenenpaaren gehörigen Operationen sind diese also nur mit dem sechsten Teil in Rechnung zu bringen.

### Man erhält also:

144	einf. Drehungen	$\frac{1}{5}$
144	"	$\frac{2}{5}$
144	Doppeldrehungen	$\frac{1}{10} \frac{1}{2}$
144	* 1	$\frac{3}{10}$ $\frac{1}{2}$
288	11	$1/_{5}$ $2/_{5}$
288	"	$\frac{1}{10} \frac{3}{3} \frac{13}{10}$
24	**	$\frac{1}{10}$ $\frac{1}{10}$
24	1,1	$\frac{1}{5}$ $\frac{1}{5}$
24	• •	$\frac{3}{10} \frac{3}{10}$
24	1 7	$\frac{2}{5}$ $\frac{2}{5}$

Ausser der Operation 1/2 1/2 und der identischen.

5. Es ist leicht zu sehen, dass wir zu der Construction der bisher betrachteten regelmässigen Projectionen des  $Z^{000}$  geführt wurden durch die Erkenntnis, dass in der Gruppe des  $Z^{000}$  Ikosaedergruppen enthalten sind. Dass es noch mehr regelmässige ebene

Projectionen geben muss, zeigt sich schon daraus, dass die durch jene bestimmten Operationen die Gruppe, welche offenbar von der Ordnung 7200 ist, noch nicht erschöpfen.

Die Anwendung der folgenden Sätze, deren Beweis ich unterdrücke, wird uns die Construction der übrigen regelmässigen Projectionen ermöglichen.

- I. Es gibt zwei Systeme, je von  $\infty^2$  Ebenen, deren beide Winkel, welche sie mit jeder einzelnen der Ebenen eines normalen Paares  $\alpha$  bilden, gleich sind.
- II. Eine gleichschenkliche Doppeldrehung um  $\alpha$  herum erzeugt in allen Ebenen eines dieser Systeme eine Bewegung in sich selbst. Wenn man den Drehungssin einer der Componenten umkehrt, so bewegen sich die Ebenen des andern Systems in sich selbst.
- III. Wenn die Ebenen eines normalen Paares  $\alpha$  mit den Ebenen eines normalen Paares  $\beta$  ungleiche Winkel bilden, so gibt es zwei normale Ebenenpaare  $\gamma$  und  $\delta$ , deren Ebenen mit denen der erstgenannten Paare zwei gleiche Winkel bilden.

Es seien  $\alpha_1$   $\alpha_2$ ,  $\beta_1$   $\beta_2$ ,  $\gamma_1$   $\gamma_2$ ,  $\delta_1$   $\delta_2$  die Ebenen der Paare  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$   $\delta$ . Der Doppelwinkel  $(\alpha_1$   $\beta_1)$  sei  $\varphi$ ,  $\psi$ ; so ist:

$$\begin{split} &(\alpha_1\gamma_1) = (\alpha_2\gamma_2) = \frac{\phi + \psi}{2} \quad , \frac{\phi + \psi}{2} \quad ; \quad (\beta_1\gamma_1) = (\beta_2\gamma_2) = \frac{\phi - \psi}{2} \quad , \frac{\phi - \psi}{2} \quad ; \\ &(\alpha_1\delta_1) = (\alpha_2\delta_2) = \frac{\phi - \psi}{2} \quad , \frac{\phi - \psi}{2} \quad ; \quad (\beta_1\delta_1) = (\beta_3\delta_2) = \frac{\phi + \psi}{2} \quad , \frac{\phi + \psi}{2} \quad ; \\ &(\alpha_1\gamma_2) = (\alpha_2\gamma_1) = \frac{\phi + \psi + \pi}{2}, \frac{\phi + \psi + \pi}{2}; \quad (\beta_1\gamma_2) = (\beta_2\gamma_1) = \frac{\phi - \psi + \pi}{2}, \frac{\phi - \psi + \pi}{2}; \\ &(\alpha_1\delta_2) = (\alpha_2\delta_1) = \frac{\phi + \psi + \pi}{2}, \frac{\phi - \psi + \pi}{2}; \quad (\beta_1\delta_2) = (\beta_2\delta_1) = \frac{\phi + \psi + \pi}{2}, \frac{\phi + \psi + \pi}{2}. \end{split}$$

IV. Wenn zu den obigen Ebenenpaaren  $\alpha$  und  $\beta$  die beiden (rechts- und links-) gleichschenkligen Doppeldrehungen der Periode p, bzw. der Periode q gehören, so ist jedes der Paare  $\gamma$  und  $\delta$  Träger einer ungleichschenklige Doppeldrehung, deren Periode das kleinste Multiplum von p und q ist.

Aus diesen Sätzen folgt unmittelbar, dass es noch regelmässige 12-, 20- und 30- seitige Projectionen geben muss; und zwar:

Denn bezüglich der Doppeldrehungen  $^1/_4$   $^1/_4$  sind von den 225 Ebenenpaaren, zu welchen sie gehören, nur 15 als untereinander nicht identisch zu rechnen; ebenso reducirt sich die Anzahl der regelmässig-sechsseitigen Projectionen bezüglich der Doppeldrehungen  $^1/_6$   $^1/_6$  auf 10, und die regelmässig-zehnseitigen bezüglich der Doppeldrehungen  $^1/_{10}$   $^1/_{10}$  auf 6.

6. Nach diesen Prinzipien habe ich die Tafeln VI, VII und VIII so construirt, dass alle von diesen abzulesenden *gleichschenklichen* Doppeldrehungen gerade diejenigen sind, welche die Tafeln III, IV

und V schon zeigten.

Der Complicirtheit der neuen Projectionen wegen, sind in diesen Tafeln nur die Ecken des  $Z^{600}$  angegeben worden; von den Kanten sind nur solche gezeichnet, welche nötig waren zur Angabe der verschiedenen Projectionsformen der Ikosaeder, auf welche die in einer Ecke zusammenstossenden Seitentetraeder sich stützen. Die Tafeln VI<sup>a</sup> VII<sup>a</sup> und VIII<sup>a</sup> zeigen die neuen Projectionen in pleno.

### 7. Tafel VI.

Die Ecken der 12-seitigen Projectionen sind in sieben Kreisen angeordnet. Der Mittlere und die zweiten Punktkreise, von innen wie von aussen her gerechnet, sind doppelt. Die 48 Ecken welche sich auf diesen zweiten Punktkreis projiciren, bilden zwei  $Z^{24}$ -Punktgruppen. (Man vergleiche die r-12-seitigen  $Z^{24}$ -Projectionen der Tafel II). Indem nun die  $Z^{600}$  Ecken 25 solcher Punktgruppen enthalten, und ein  $Z^{24}$  sich auf 24 normale Ebenenpaare regelmässig-12-seitig projicirt  $^{1}$ ), so folgt auch hieraus, dass es  $\frac{25+24}{2}=300$  normale Ebenenpaare gibt, zu welchen regelmässig-12-seitige  $Z^{600}$ -Projectionen gehören.

Diese 300 Ebenenpaare bestimmen ausser den schon früher aufgezählten gleichschenklichen Doppeldrehungen der Perioden 2, 3, 4 und 6:

$$300 \times 4 = 1200$$
 Doppeldrehungen  $\frac{1}{12}$   $\frac{5}{12}$ .

#### 8. Tafel VII.

Die 180 Paare r-20-seitiger Projectionen bestimmen ausser den schon aufgezählten gleichschenklichen Doppeldrehungen der Perioden 2, 4, 5 und 10:

<sup>1)</sup> S. des Verfassers. Dissertation.

$$180 \times 4 = 720$$
 Doppeldrehungen  $^{1}\!/_{20}$   $^{9}\!/_{20}$   $180 \times 4 = 720$  ,,  $^{3}\!/_{20}$   $^{7}\!/_{20}$ 

### 9. Tafel VIII.

Die 120 Paare r-30-seitiger Projectionen bestimmen ausser den schon aufgezählten gleichschenklichen Doppeldrehungen der Perioden 2, 3, 5, 6 und 10:

Hiermit sind die 7200 Operationen der  $Z^{600/120}$ -Gruppe alle aufgezählt.

### 10. Recapitulation.

Es	gibt	225	normale	Paare	reg	-4-	seitiger	Projectionen	$P_4$
2.9	22	100	,,	"	22	6	22	,,	$P_6$
	. ,,		2.5	22	,,	10	,,	23	$P_{10}$
,,	22		,,	2.2	22	12	22	22	$P_{12}$
,,	*.*	180	,,	22	,,	20	,,,	,,	$P_{\scriptscriptstyle 20}$
22	,,	120	"	,,	22	30	,,		$P_{30}$ .

Diese bestimmen die 7200 Operationen der  $Z^{600}/_{420}$ . Gruppe wie folgt:

 $\mathcal{P}$ .

	4	
450	Operationen	11
	$P_6$	
400	,,	1/3
400	,,	$\frac{1}{6}$ $\frac{1}{2}$
	$P_{40}$	
144	27	$^{1}/_{5}$
144	,,	$\frac{2}{5}$
144	22	$\frac{1}{10} \frac{1}{2}$
144	,	$\frac{3}{10} \frac{1}{2}$
288	77	$\frac{1}{5}$ $\frac{2}{5}$
288	,,	$^{1}/_{10}$ $^{3}/_{10}$

	$P_{42}$	
1200	Operationen	$\frac{1}{12} \frac{5}{12}$
	$P_{20}$	/12 /12
	2 20	11 01
720	,,	$\frac{1}{20} \frac{9}{20}$ $\frac{3}{20} \frac{7}{20}$
720	59	$\frac{3}{20} \frac{7}{20}$
	$P_{\scriptscriptstyle 30}$	
480	. ,,	1/20 11/20
480	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	$\frac{1}{30}$ $\frac{11}{30}$ $\frac{4}{15}$
480	,,	$\frac{2}{15}$
480	22	$\frac{7}{30} \frac{13}{30} \frac{13}{30}$
	$P_{_4}\; P_{_{12}}\; P_{_{20}}$	, 00
60	27	$^{1}/_{4}$ $^{1}/_{4}$
	$P_6 \; P_{42} \; P_{30}$	
40	**	$\frac{1}{6} \frac{1}{6}$
40	22	1/3 1/3
	$P_{_{10}}\ P_{_{20}}\ P_{_{30}}$	
24	. 22	1/10 1/10
24	,,	1/5 1/5
24	,,	$\frac{1}{5}$ $\frac{1}{5}$ $\frac{3}{10}$ $\frac{3}{10}$
24	, ,,	$\frac{2}{5}$ $\frac{2}{5}$
	$P_4 \ P_6 \ P_{10} \ P_{12} \ P_{20} \ P_{30}$	, 0 , 0
1	27	$1/_{2}$ $1/_{2}$
	identische "	$\frac{1}{2}$
	,,	

### 11. Erzeugung der Gruppe.

Wir bezeichnen mit I die Ikosaedergruppe, welche den Punkt 1, mit I' die welche den Punkt 56 in sich sellbst überführt, und behaupten: Die  $Z^{600}$ -Gruppe wird durch die Combination der Gruppen Iund I' erzeugt. Denn man kann immer die Operationen  $I_j$   $I'_k$   $I_l$  derart wählen dass ihre Combination  $I_j$   $I'_k$   $I_l$  einer beliebigen Operation der  $Z^{600}$ -Gruppe acquivalent ist. (Sieh Tafel III).

Bezeichnen wir weiter mit V eine der beiden Doppeldrehungen, welche 1 in 56 überführen, so ist  $I' = V^{-1} I V$ ; und es sei  $I'_k = V^{-1} I_k V$ . Die Operationen der  $Z^{000}$ -Gruppe sind also enthalten in der Formel  $I_i V^{-1} I_k V I_l$ .

Bemerken wir schliesslich, dass die Ikosaederoperationen enthalten sind in der Formel: (Sieh Klein's Vorlesungen ü. d. Ikosaeder)

$$S^{\alpha} T^{\beta} S^{\gamma} U^{\delta}$$
  $\alpha, \gamma = 0, 1, 2, 3, 4$   $\beta, \delta = 0, 1$   $S^{5} = T^{2} = (ST)^{3} = U^{2} = 1,$   $U = S^{2} T S^{3} T S^{2} T,$ 

so finden wir, dass die Formel

$$S^{\alpha}$$
  $T^{\beta}$   $S^{\gamma}$   $U^{\delta}$   $V^{-1}$   $S^{\alpha'}$   $T^{\beta'}$   $S^{\gamma'}$   $U^{\delta'}$   $V$   $S^{\alpha''}$   $T^{\beta''}$   $S^{\gamma''}$   $U^{\delta''}$ 

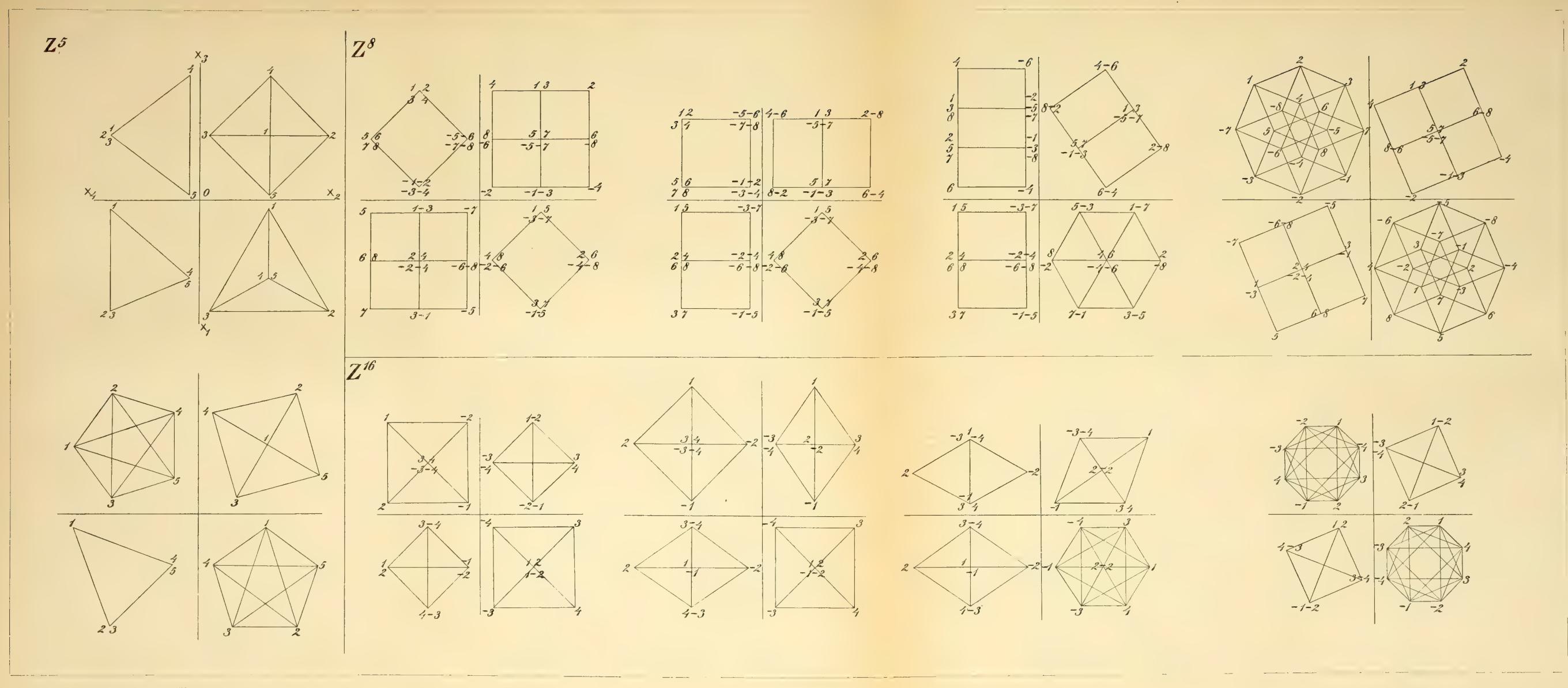
die 7200 Operationen der  $Z^{600}$ -Gruppe enthält.

Zalt-Bommel, Januar 1899.

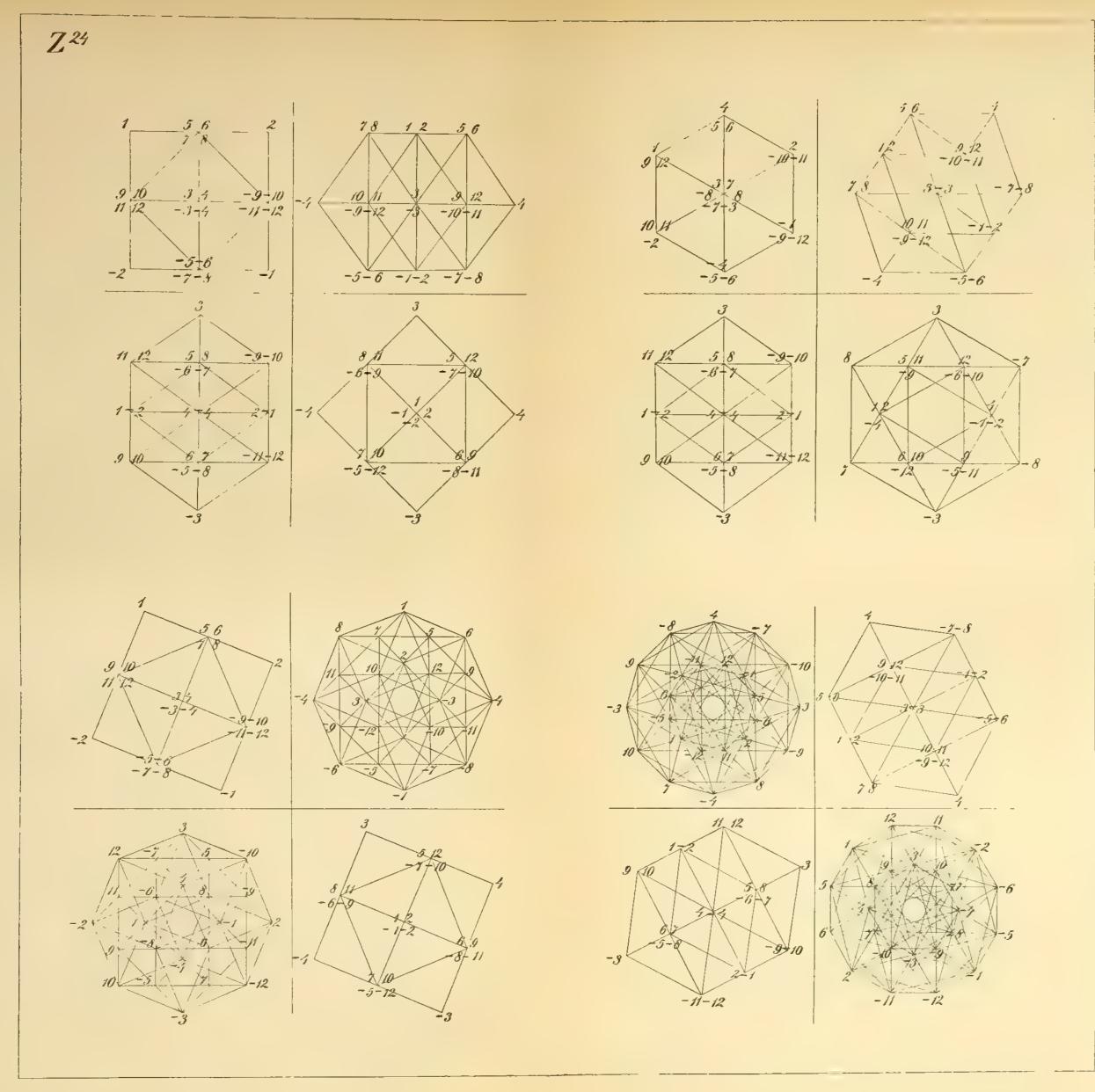
(4 December 1899).

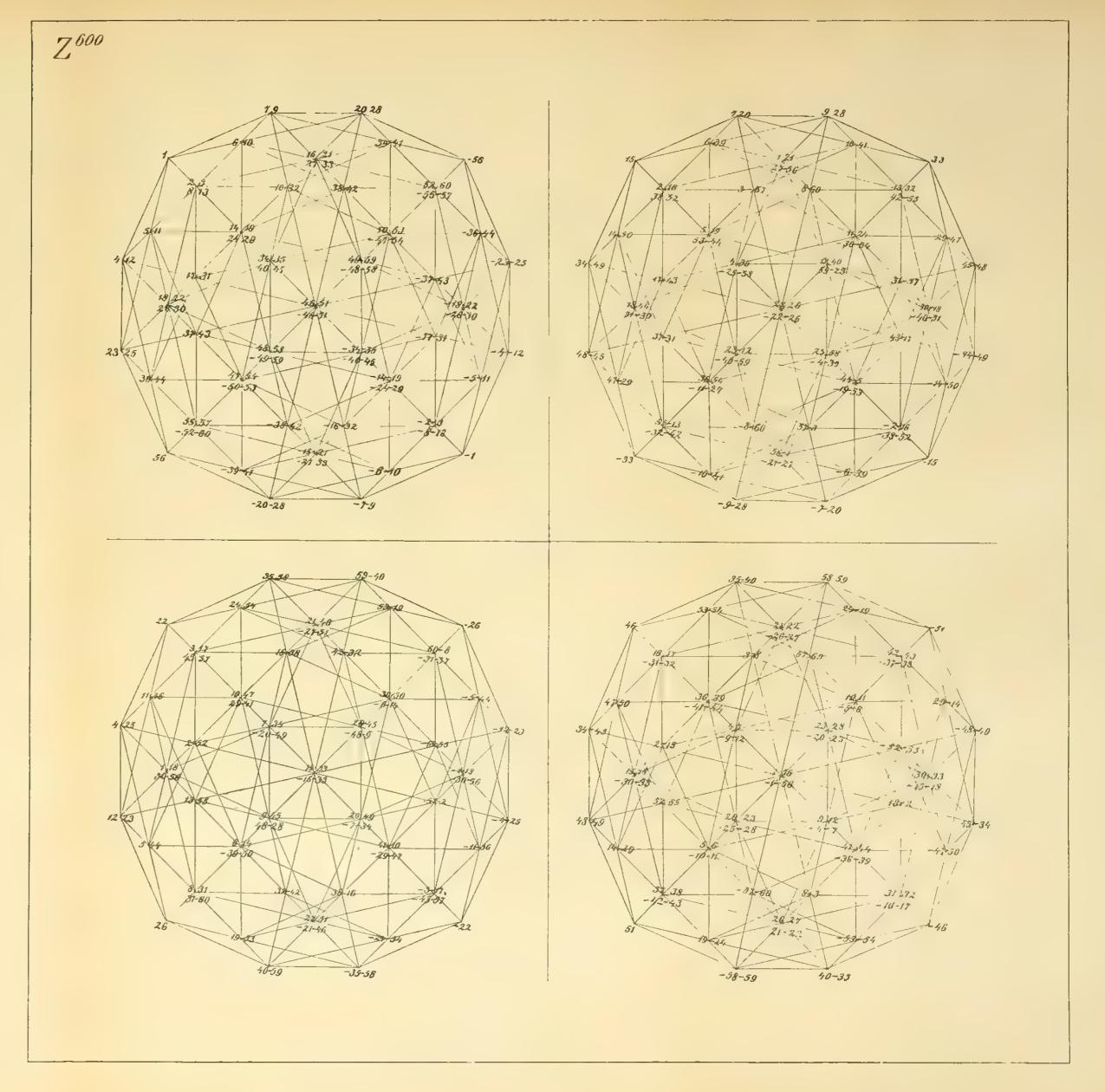




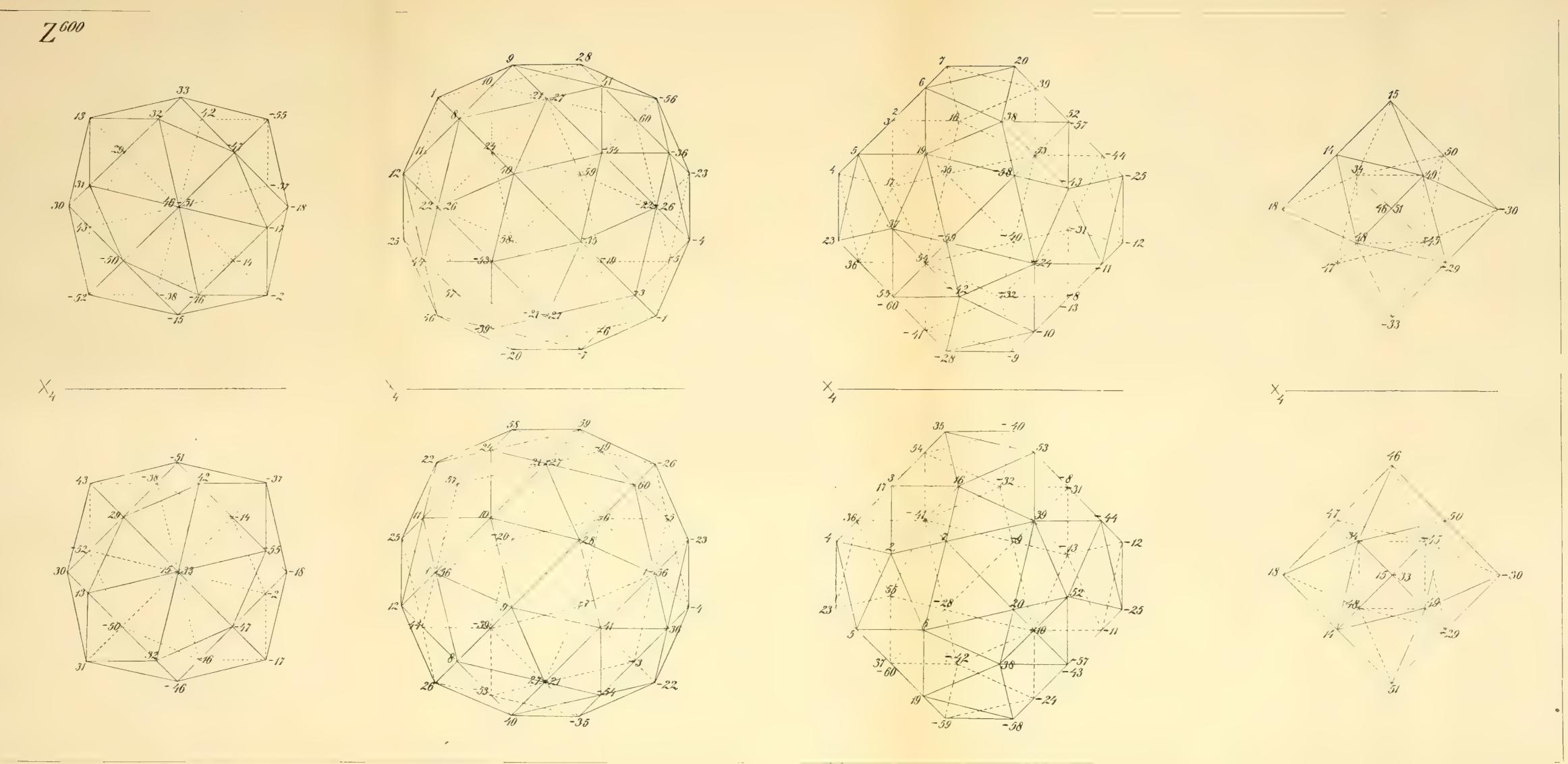




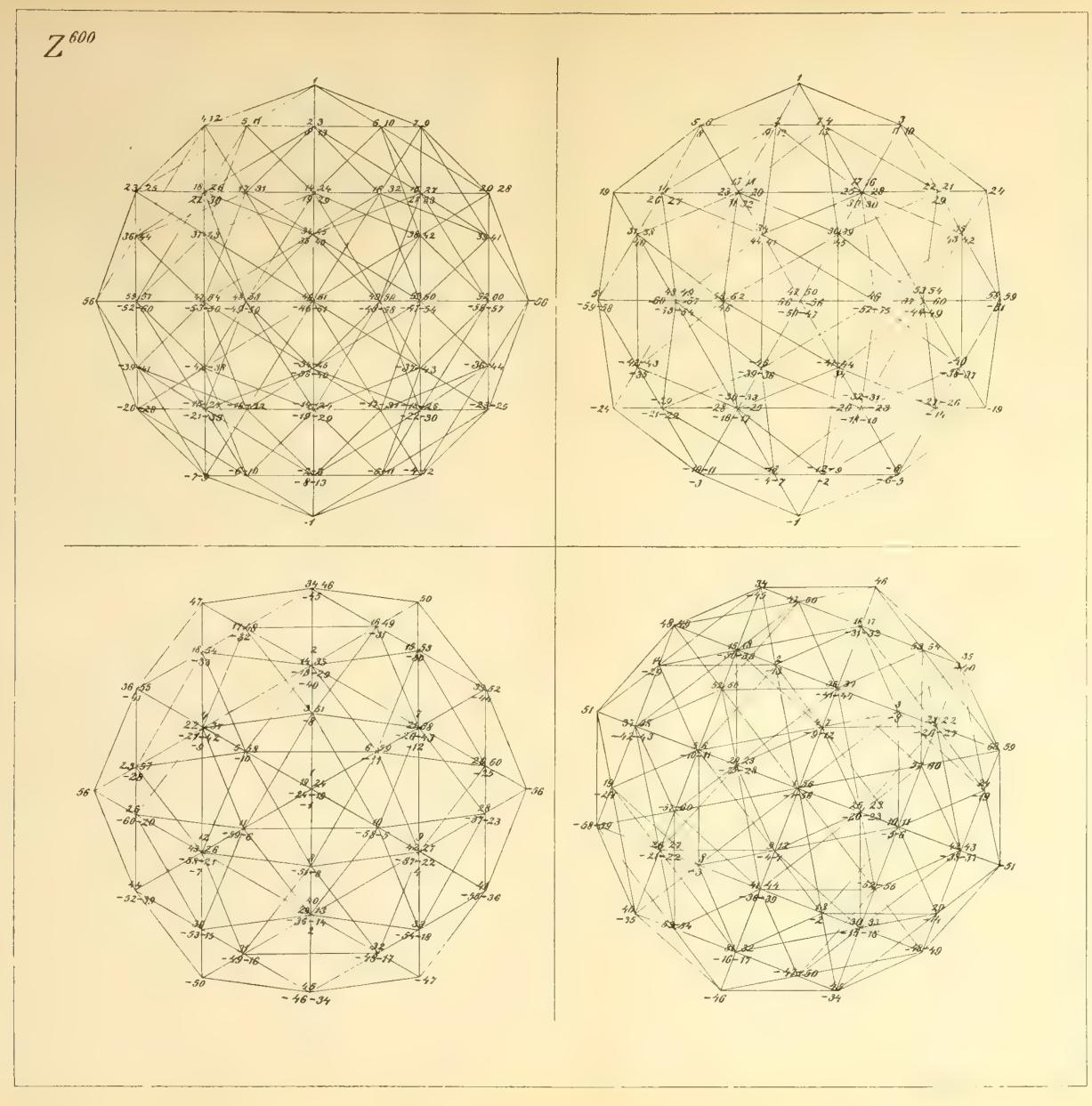


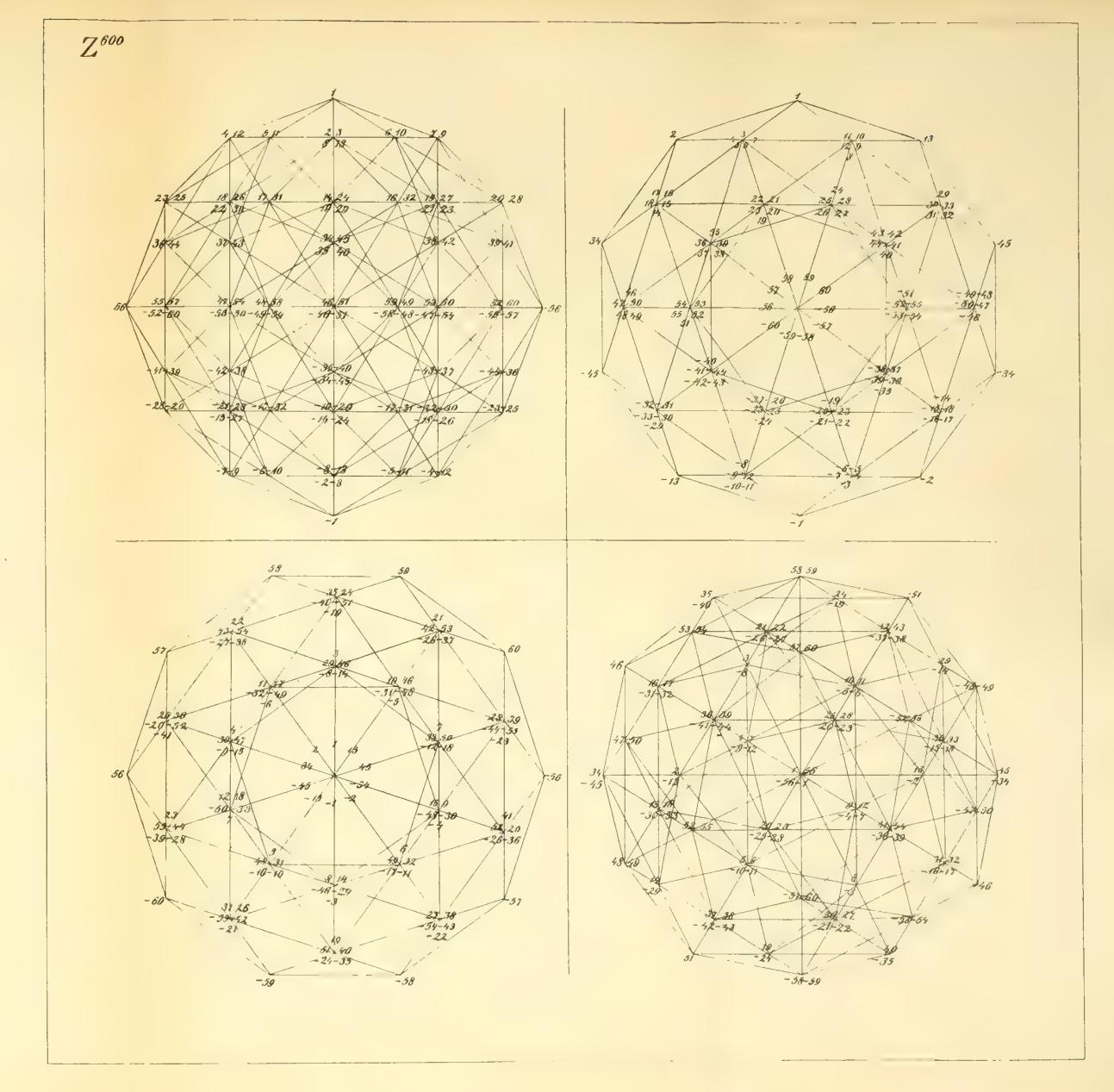




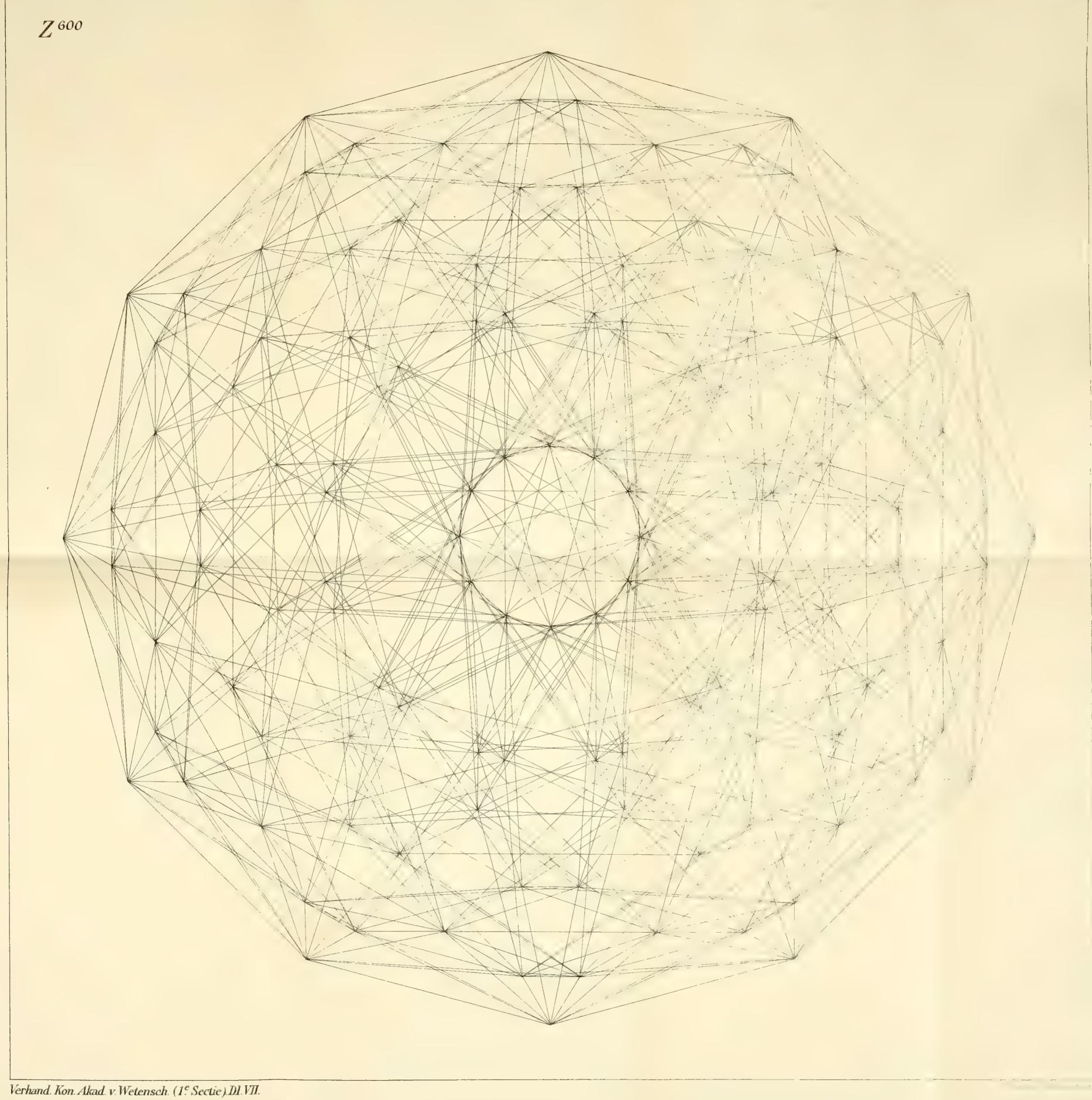




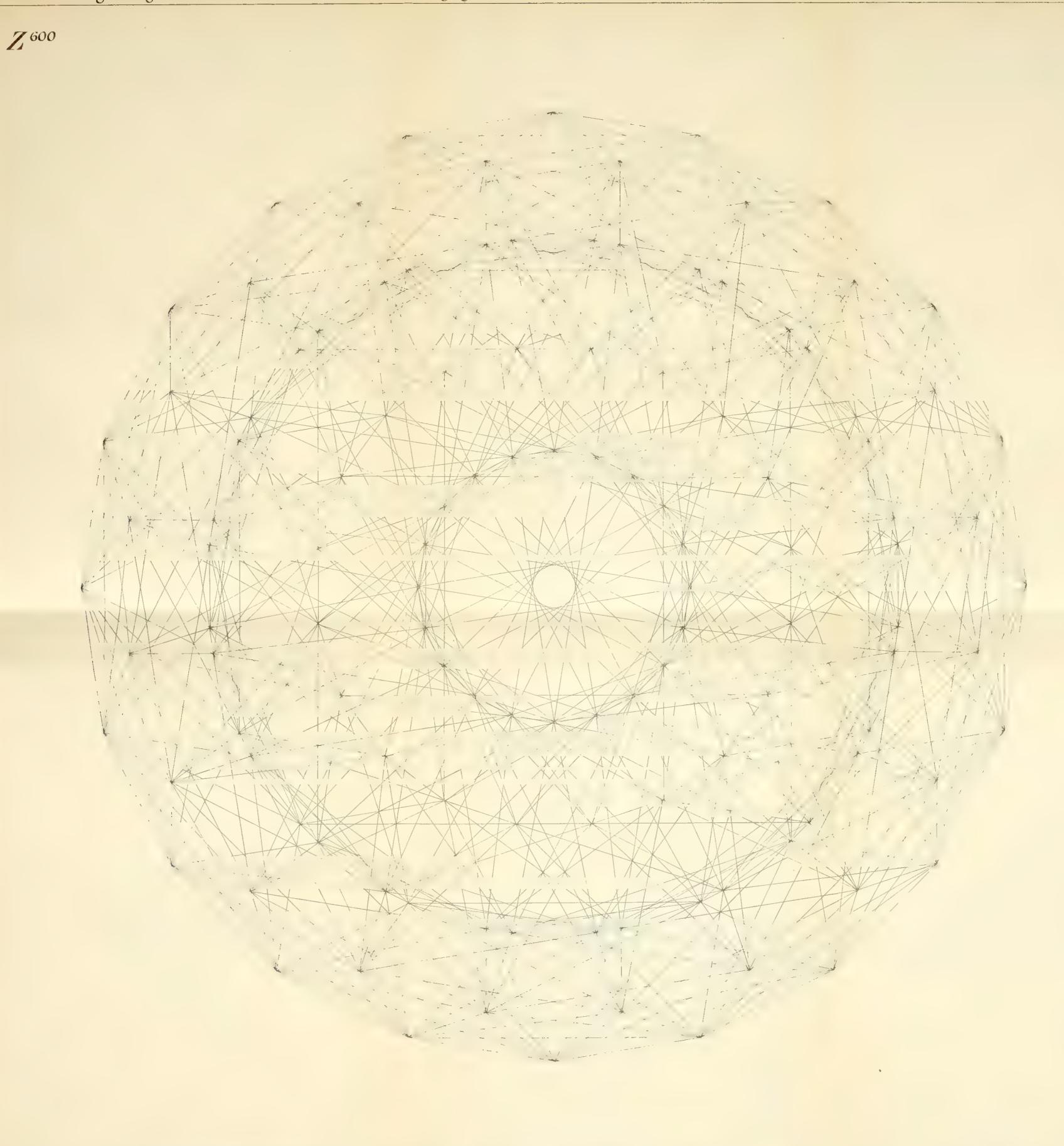




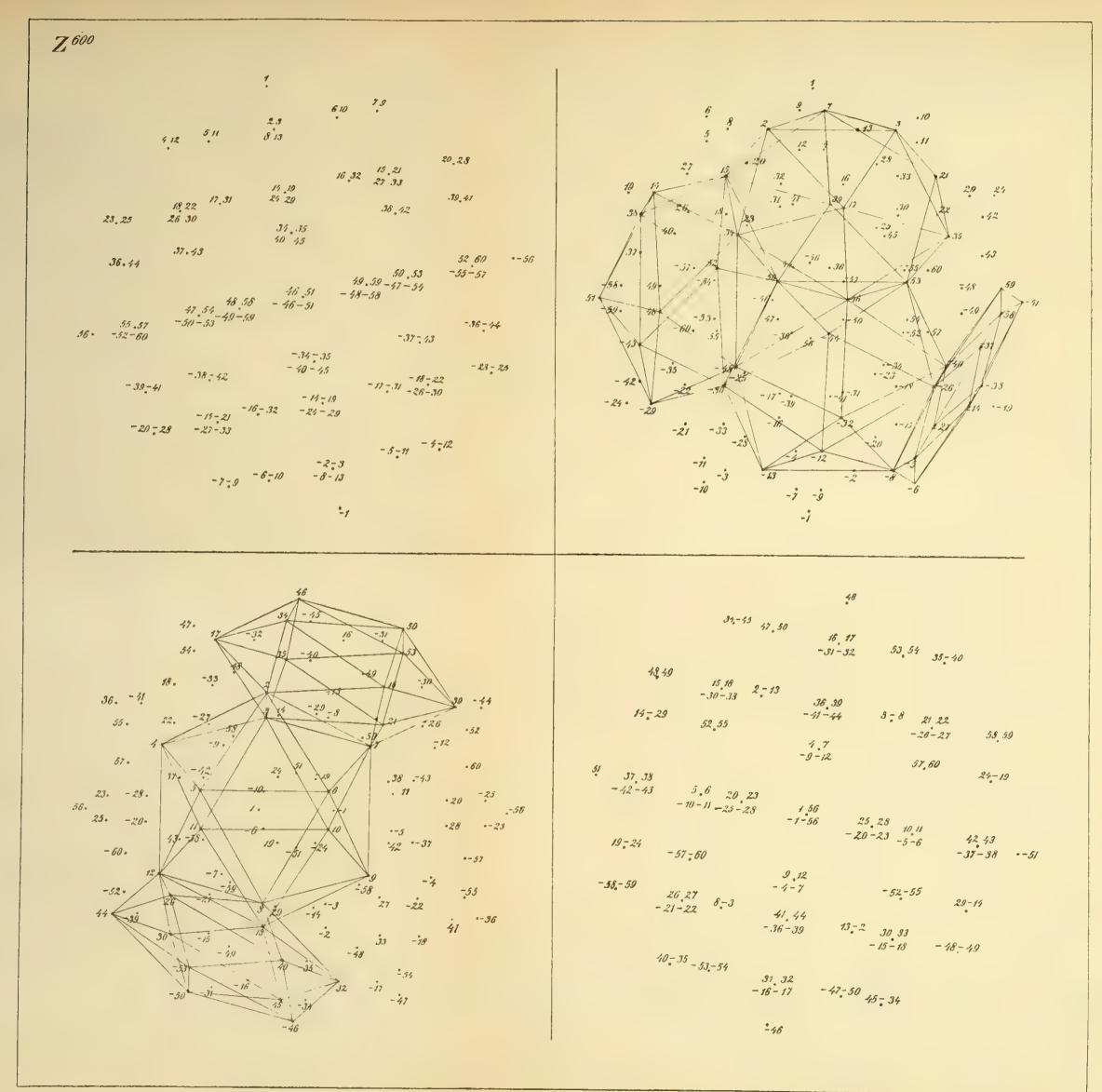


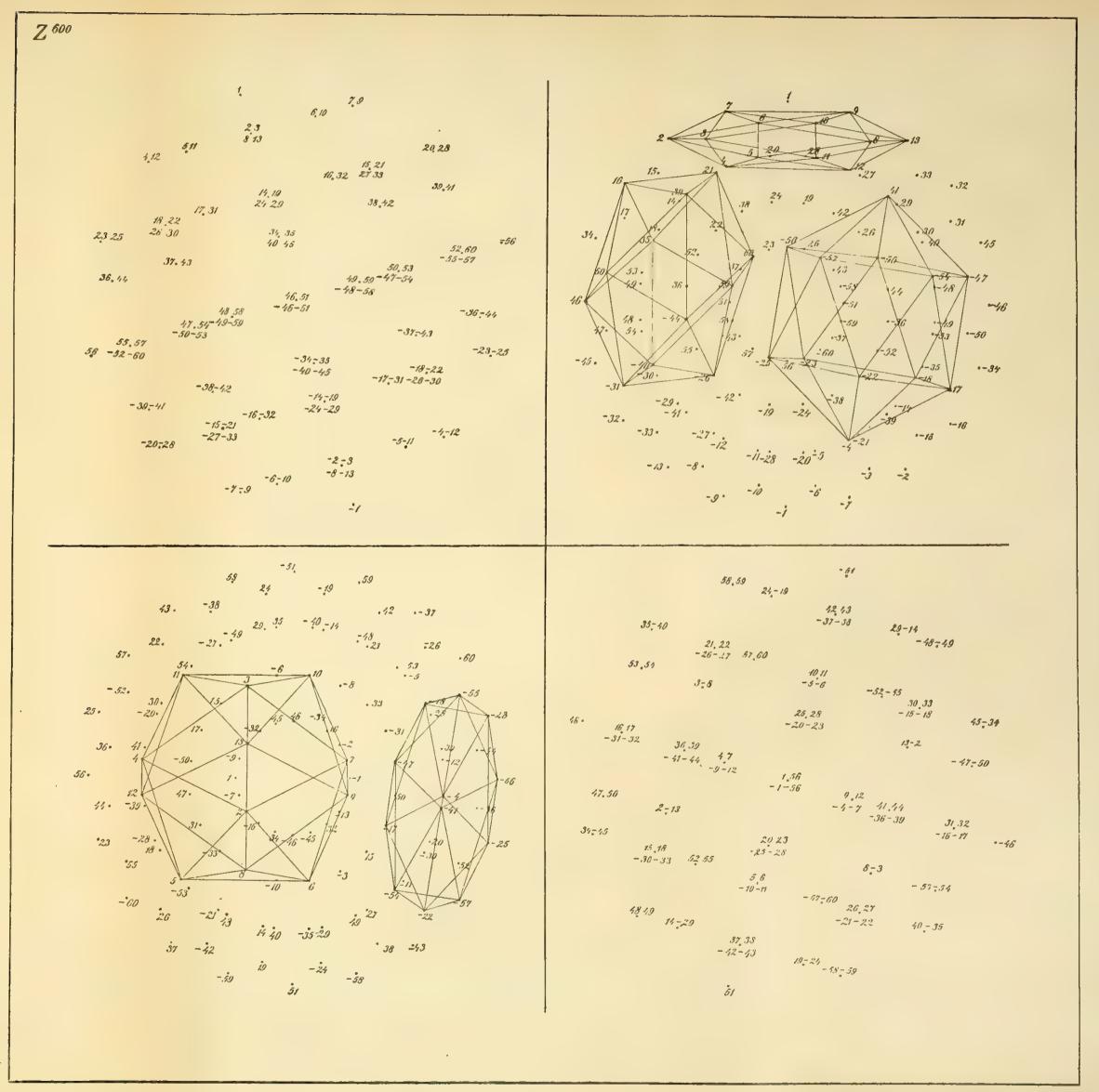




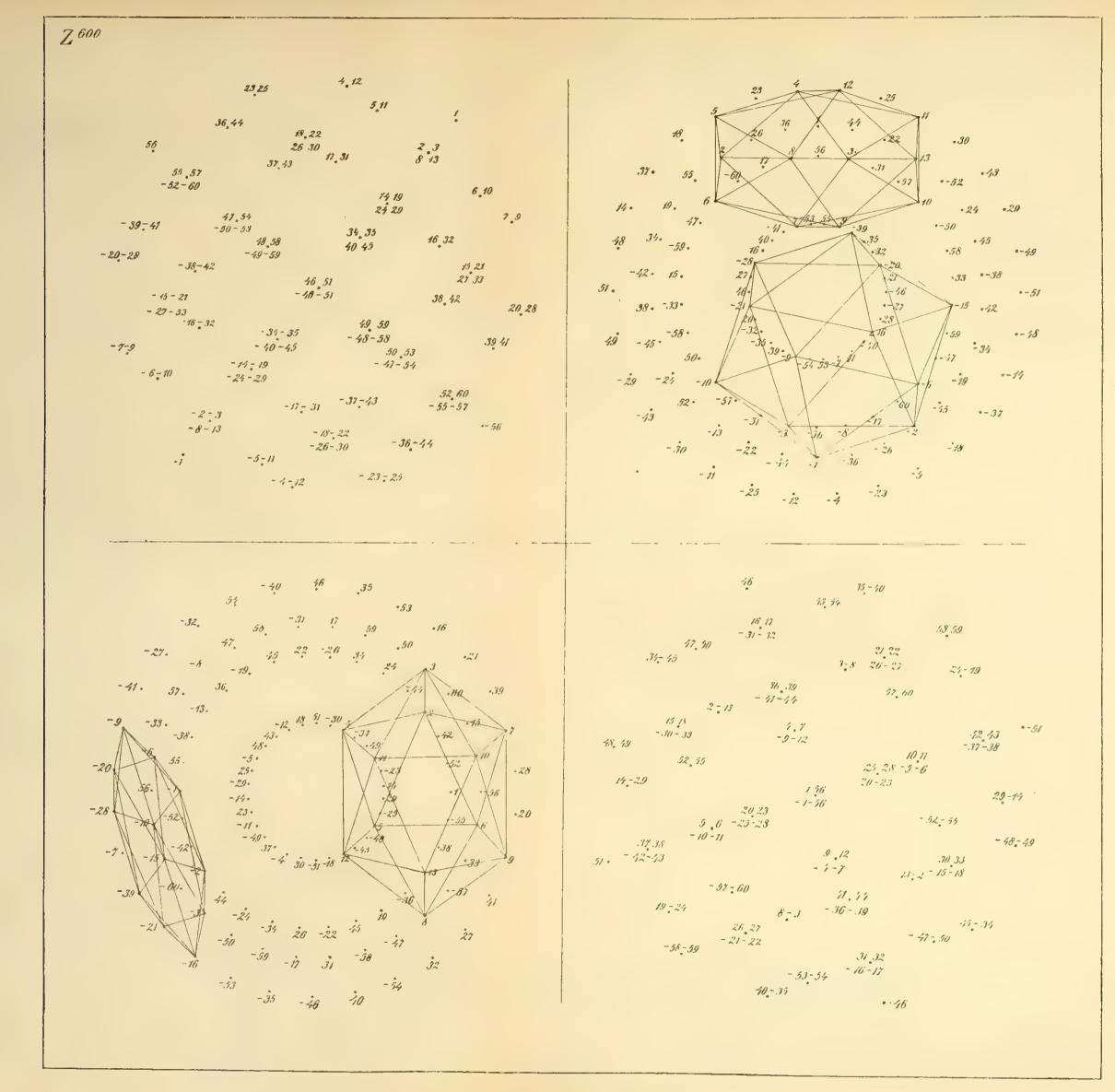






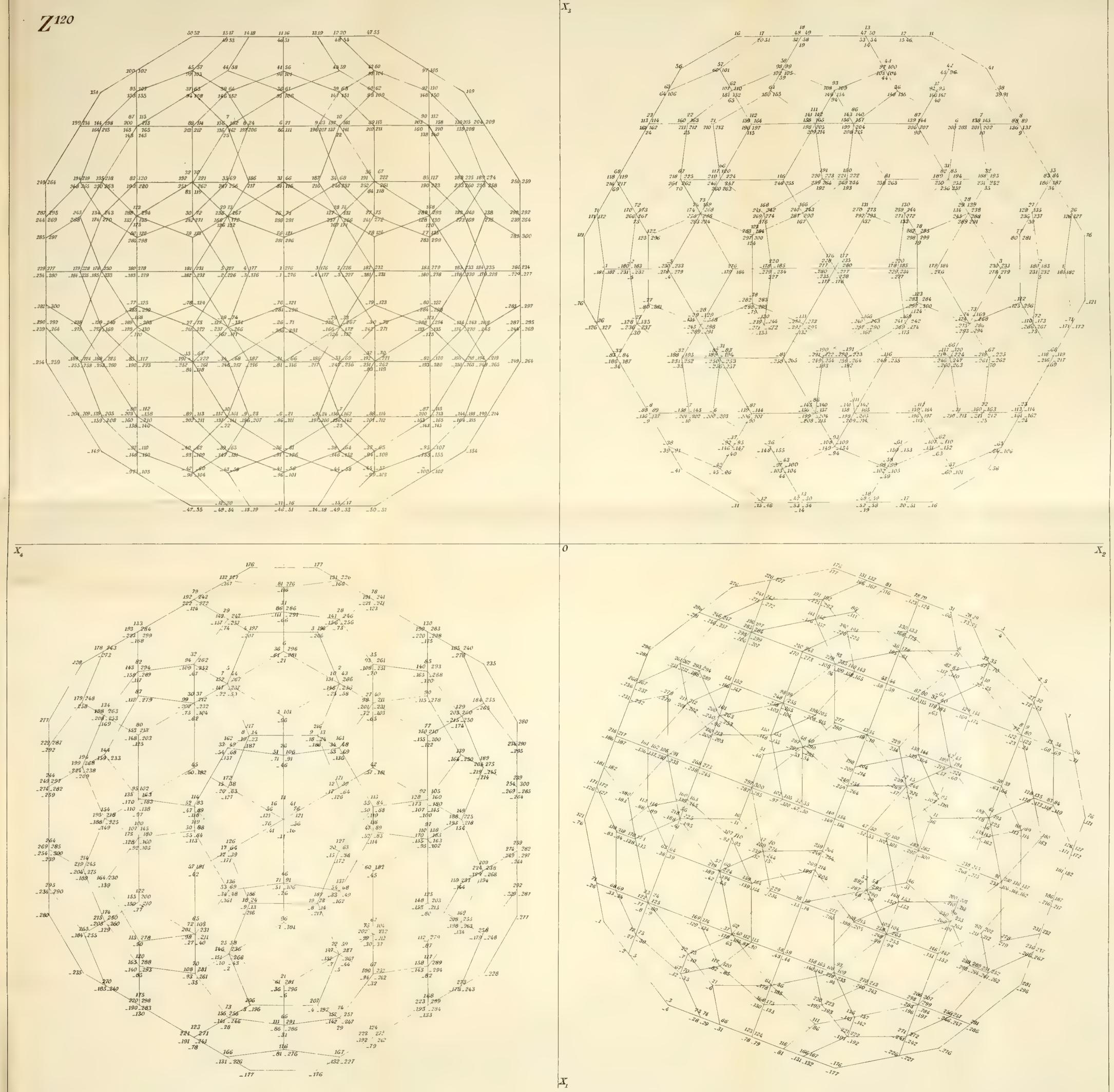




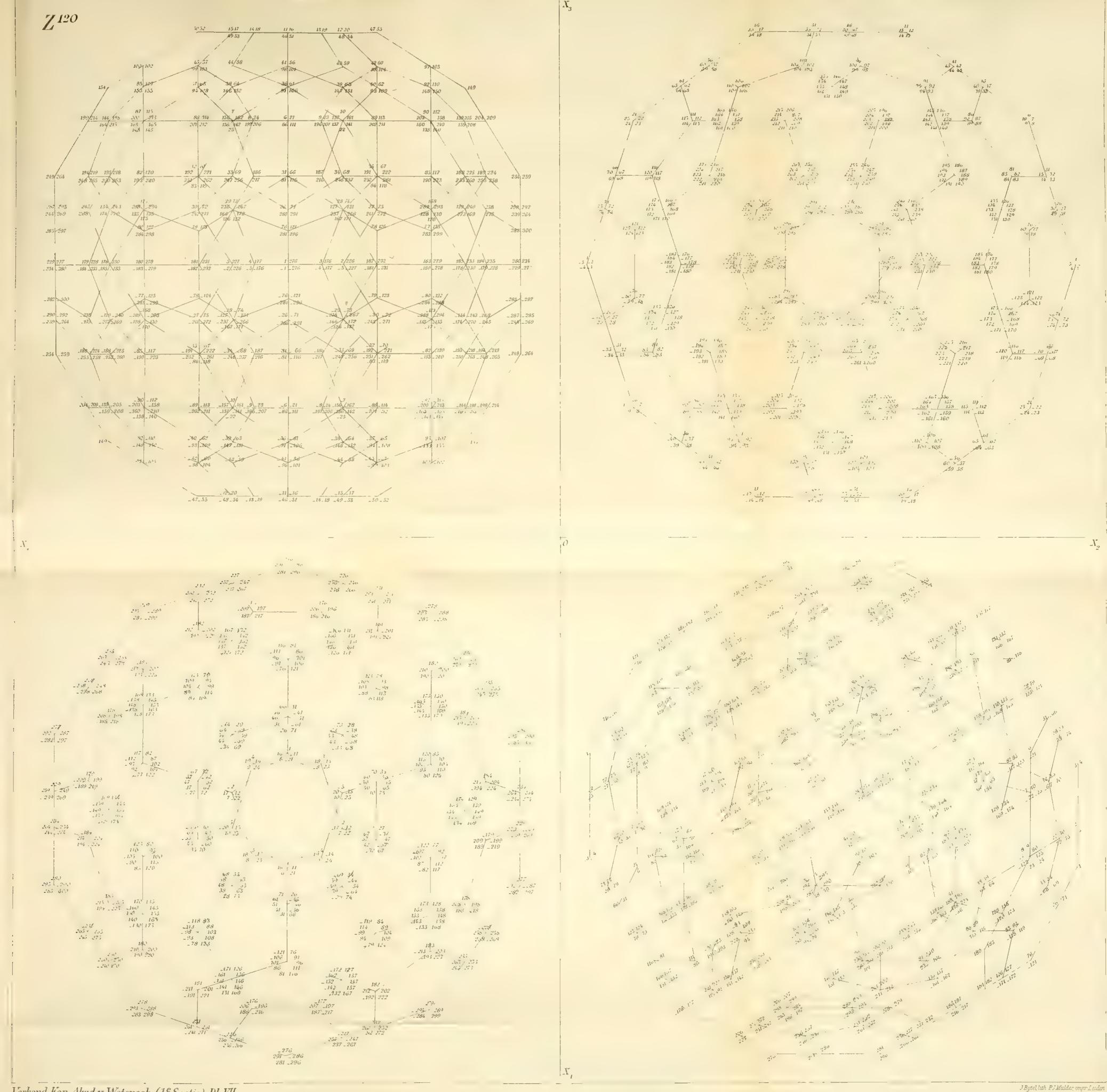


 $Z^{600}$ 















## Over peroxy-zwavelzuur zilver

en

# peroxy-azijnzuur zilver

(Zesde Verhandeling).

DOOR

#### E. MULDER.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE).

DI. VII. N°. 2.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
Augustus 1899.



### Over peroxy-zwavelzuur zilver

en

# peroxy-azijnzuur zilver

(Zesde Verhandeling).

DOOR

### E. MULDER.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE).

DI. VII. N°. 2.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1899.



### Over peroxy-zwavelzuur en peroxy-azijnzuur zilver

DOOR

#### E. MULDER.

(Zesde Verhandeling).

In deze Verhandeling zullen in de eerste plaats nieuwe gegevens worden medegedeeld met betrekking tot de samenstelling van peroxyzwavelzuur zilver, steunende op een betrekkelijk beteren grondslag, dank zij de meer of min methodische wijzigingen in de bereiding aangebracht. Genoemde gegevens zullen worden gevolgd door voorloopige uitkomsten betreffende de electrolyse van azijnzuur zilver, al dadelijk hierom van gewicht, daar hiermede het onderhavige onderwerp (te weten, de verbindingen van zilverbioxyde,  $Ay_2 O_2$ , met oxy-zuren van zilver) van nu af aan, is gebracht op het gebied der koolstofverbindingen, en als gevolg daarvan, meer beteekenis heeft verkregen. Trouwens was deze uitbreiding van het onderwerp niet onverwacht, en reeds in de vorige Verhandeling als waarschijnlijk aangekondigd.

Over de omstandigheden, die van invloed kunnen zijn op de hoeveelheid en hoedanigheid van het peroxy-zwavelzuur zilver, en overeenkomstige verbindingen. Al is de opbrengst als zoodanig van ondergeschikte beteekenis, toch is vroeger gebleken bij de electrolyse van zwavelzuur zilver, en zal later in sterkere mate blijken bij de electrolyse van azijnzuur zilver, dat de hoeveelheid van het product van aanbelang kan zijn, en wel vooral, wanneer het bezwaar zich voordoet, om zich de hoeveelheid stof te verschaffen, gevorderd

voor een nauwgezette analyse. En men vangt bijgevolg aan met de vraag naar de

Opbrengst. De hoeveelheid aan product, afgezet op de anode, hangt af (onder overigens gelijke omstandigheden) van:

- 1°. de intensiteit van den electrischen stroom;
- 2°. de concentratie (of de hoeveelheid zout, in de eenheid van volumen der oplossing voorhanden, onderworpen aan electrolyse). Maar genoemde hoeveelheid is tevens afhankelijk:
- 3°. van de oppervlakte der anode (de kathode is geacht een buitengemeen groote oppervlakte te hebben);
- 4°. van de ontledings-snelheid der zwarte stof van electrolyse als zoodanig (verondersteld, dat deze niet in contact is met de oplossing);
- 5°. van de ontledings-snelheid dezer zwarte stof, te weten geplaatst zijnde onder omstandigheden, zooals zich die voordoen bij de electrolyse, dus in de eerste plaats in aanraking zijnde met de oplossing, dat van betrekkelijk grooten invloed zal zijn op deze snelheid.
- 6°. van den tijd voor de bereiding genomen; in dien zin op te vatten, dat de grootte der kristallen enz. invloed kan hebben op den tijd, die wordt gevorderd, en wederkeerig, zij dit voor de eenheid in gew., namelijk voor 1 gr.. De invloed van den tijd is dus niet te nemen in de gewone beteekenis, wanneer de tijd op eenvoudige wijze afhangt van de hoeveelheid aan productie. In 't algemeen zal de ontledings-snelheid (zie onder 5°) in een omgekeerde reden staan tot de grootte der kristallen, en derhalve de opbrengst in een rechte reden met deze grootte; onder anderen, omdat het lichaam, waarvan sprake is, de functie vervult van anode, en de oplossing als zoodanig in dat geval in mindere mate een storenden invloed zal uitoefenen.
- 7°. van de snelheid van *neutralisatie* van het zuur door electrolyse vrij gekomen, en bij gevolg van de daarbij gevolgde methode, bv. of de neutralisatie plaats heeft met koolzuur zilver of op een andere wijze (zie later).
- 8°. van de temperatuur, waarbij de electrolyse plaats heeft; en daarenboven nog van vele andere invloeden.

Hoedanigheid (te nemen in den zin van zuiverheid). Deze is afhankelijk (onder overigens dezelfde omstandigheden):

- 1°. in de eerste plaats van de verhouding tusschen de hoeveelheid van het electrolytische product in de eenheid van tijd, en de hoeveelheid zuurstof, vrijgemaakt bij electrolyse in dien tijd.
  - 2°. bij gevolg (zie hierboven, opbrengst) is de hoedanigheid (zui-

verheid, samenstelling) van het product van electrolyse in 't algemeen afhankelijk van dezelfde factoren, waarvan de hoeveelheid afhangt aan product van electrolyse (of de opbrengst zoo genoemd).

Dit zoo zijnde, moet daartoe ook de grootte der kristallen worden gebracht en vele andere invloeden (zie hierboven bij "opbrengst"). Het is overigens duidelijk, dat het geheel (hetzij opbrengst of hoedanigheid van het product van electrolyse) afhankelijk is van de verhouding tusschen de snelheid van ontleding, wel te verstaan onder de omstandigheden bij de electrolyse, en de snelheid van vorming (opbrengst); terwijl de grootte der kristallen nog een rol heeft te vervullen bij het wasschen, en de analyse van het product. De grootte nu der kristallen, reeds eenige malen genoemd, hangt af van invloeden, als intensiteit van den stroom, concentratie, vorm en oppervlakte der anode, snelheid van ontleding gedurende de electrolyse, enz..

Bijkans al deze grootheden (factoren) "als de intensiteit van den stroom, de concentratie, de drie gemelde snelheden hierboven, de tijd, de grootte der kristallen, de temperatuur (te vermeerderen met den druk) enz., hangen in 't algemeen van elkander af, zóódanig, dat ieder dezer afhangt van de som der anderen. Maar dit neemt niet weg, dat, als factoren der eerste orde zouden kunnen worden aangemerkt (werkende bij gewone temperatuur):

- 1°. de intensiteit van den electrischen stroom;
- 2°. de concentratie der oplossing;
- 3°. de snelheid van neutralisatie der oplossing gedurende de electrolyse; en eindelijk
- 4°. de *tijd* te weten in den zin boven gegeven (zie pag. 4); en deze factoren vooral wenschte men in 't kort te bespreken met 't oog op opbrengst en samenstelling van het product van electrolyse. Intensiteit. Voor 't oogenblik zal men hierbij niet blijven stilstaan, aangezien de thermo-electrische batterij ¹) in gebruik, zeer wel schijnt te beantwoorden aan het voorgestelde doel in de onderhavige gevallen, terwijl de intensiteit van dien aard is, dat wordt verkregen:
  - a. het ontstaan van kristallen eener voldoende afmeting;
- b. bijgevolg een voldoende samenhang der moleculen van de gevormde verbinding;

<sup>&#</sup>x27;) Zie Verhand. d. Koninkl. Akad. v. W. t. A. (Eerste Sectie), Deel III, N°. 8, pag. 5 (1896).

c. en in 't algemeen een gunstige verhouding met betrekking tot vorming der zwarte stof, en ontledingssnelheid (gedurende de electrolyse), lettende op het zuur, dat vrij komt, hetzij als gevolg der electrolyse als zoodanig, hetzij als gevolg der vorming van het zwarte lichaam aan de anode.

Neutralisatie. In geval van electrolyse van zwavelzuur zilver, en zooals later nog duidelijker zal blijken bij electrolyse van azijnzuur zilver, moet de oplossing voortdurend zuur wordt gemaakt bij electrolyse (zie boven), zoodat het neutraliseeren evenzoo zonder afbreking moet geschieden. Maar dit sluit niet buiten, de aanname van het bestaan van een systeem van evenwicht, daarin tevens opgenomen zijnde de aanwezigheid van een zekere hoeveelheid aan vrij zuur, aangezien als gevolg der hoofdreactie zuur wordt vrijgemaakt in betrekkelijk groote hoeveelheid. Men zal later op deze zaak terugkomen en dan zien, dat gezegd systeem van evenwicht, onder anderen, afhankelijk is van den aard van het zout, dat aan de electrolyse wordt onderworpen.

Concentratie. Een zeer belangrijke factor, zooals zich laat begrijpen; en men moet trachten, als altijd binnen zekere grenzen, cen maximum van zout te geven aan de electrolytische zuurstof, in de cenheid van tijd. Toch huiverde men in den aanvang bij de electrolyse van zwavelzuur zilver, om zich te bedienen van een verzadigde oplossing van dit zout, en wel uit vrees, van een weinig er van afgezet te zien worden; evenwel bestond het voornemen, dit punt later experimenteel te vervolgen. En dan zal blijken, dat de analytische gegevens spreken voor het gebruiken eener verzadigde oplossing van het zout, aan electrolyse onderworpen, en in de eerste plaats van zwavelzuur zilver. En toen de eerste stap in deze richting was gedaan, kon men zich een tweeden veroorloven, en dat, met te maken, dat de oplossing verzadigd bleef, door deze, gaande van de anode naar de cathode, twee filtra te laten passeeren, zijnde het eerste voorzien van koolzuur zilver ter neutralisatie, en het tweede van zwavelzuur zilver, met het doel, de oplossing meer of min verzadigd te houden (zie over dit punt later meer uitvoerig, met 't oog op analysen van producten naar deze nieuwe methode verricht).

Tijd. Toen in den aanvang bij de studie van het lichaam, waarvan sprake is, werd uitgegaan van een half verzadigde oplossing, was men vrijwel beperkt met betrekking tot den tijd, voor de electrolyse te nemen, lettende op de hoeveelheid zwavelzuur zilver, dat deel uitmaakt van het zwarte lichaam, aangezien de concentratie bij voortduring afneemt. Daarentegen laat een verzadigde oplossing

een langeren duur toe; maar door de oplossing verzadigd te houden tijdens de electrolyse, is de tijd geen factor meer van beteekenis, maar veeleer een factor in de gewone beteekenis te nemen (zie vroeger).

Vergelijking der electrolyse van zilvernitraat met die van zwavelzuur zilver. Duidelijkshalve vergelijken we deze twee zouten, aan electrolyse onderworpen, een waarvan, namelijk het zilvernitraat, zich daartoe bij uitstek leent, daar de kleine kristallen zich ophoopen tot naalden, die zich vertakken, en betrekkelijk nog al groot zijn, en in een waarlijk verbazende hoeveelheid ontstaan; terwijl men de naalden ziet gevormd worden en vallen nabij de anode op den bodem van het kleine (glazen) vat, waar de kristallen, de rol vervullende van anode, in massa toenemen. Men heeft dan ook in even zooveel uren ongeveer, als zwavelzuur zilver dagen vordert, een hoeveelheid peroxy-salpeterzuur zilver, in ieder opzicht het product der electrolyse van zwavelzuur zilver overtreffende. En welke is de eerste oorzaak van dit verschil, terwijl men uitgaat van een electrischen stroom met dezelfde intensiteit (genoegzaam; en wel bij gewone temperatuur, en eenzelfde inrichting van den toestel, uitgezonderd het neutraliseeren, ingeval men arbeidt met zwavelzuur zilver)? Deze is in de eerste plaats te zoeken in het verschil in concentratie, die bij zilvernitraat bijkans onbegrensd is, daarentegen zeer beperkt bij zwavelzuur zilver. Van daar waarschijnlijk een zeer groot geleidingsvermogen voor den electrischen stroom bij zilvernitraat en een geringe geleidbaarheid bij zwavelzuur zilver. De proef toch is in de eerste plaats gebaseerd op de geleidbaarheid der oplossing voor den galvanischen stroom; hoe grooter het geleidingsvermogen is, hoe minder weêrstand valt te overwinnen voor den stroom. Het groote verschil in concentratie maakt het daarenboven zeer duidelijk, waarom geen sprake behoeft te zijn van neutraliseeren bij electrolyse van zilvernitraat, en dit daarentegen een volstrekt vereischte is in geval van electrolyse van zwavelzuur zilver. Dit is een gevolg daarvan, dat het systeem van evenwicht (gedurende de electrolyse) de aanwezigheid toelaat van betrekkelijk meer zuur als gevolg der aanwezigheid van een grootere hoeveelheid salpeterzuur zilver, terwijl integendeel betrekkelijk weinig zwavelzuur zilver voorhanden is, en wel ongeveer honderdmaal 1) minder, dat, om zoo te zeggen, alles verklaart, met 't oog op onze kennis van het scheikundig evenwicht.

<sup>1)</sup> Zie deze Verhand. D. VI, n°. 5, pag. 48.

Nogmaals over hoeveelheid en hoedanigheid van het electrolytisch product. Terugkomende op het onderwerp, dat ons bezig houdt, zoo zij opgemerkt, dat het maximum in opbrengst zich zal vertoonen ingeval van een maximum van concentratie, verondersteld genoegzaam constant gehouden; zoodat men niet bepaald gebonden is aan lengte van tijd (zie vroeger en later). Ook zal men alsdan (onder overigens gelijke omstandigheden) het maximum verkrijgen in intensiteit van den electrischen stroom. En wat betreft de zuiverheid van het product, zij dit: 5  $Ag_2 O_2$ , 2  $(SO_4 Ag_2, 3 O)$ , dat alzoo wordt ontleed:

a. 
$$5 Ag_2 O_2$$
.  $2 (SO_4 Ag_2, 3 O) = 5 Ag_2 O_2 + 2 SO_4 Ag_2 + 3 OO;$   
b.  $2 Ag_2 O_2 + 2 SO_4 H_2 = 2 SO_4 Ag_2 + OO + 2 H_2 O,$ 

de ontledings-snelheid als zoodanig der stof zal niet veel invloed hebben op de zuiverheid van het product, veeleer die der ontleding in bijzijn der oplossing (verondersteld meer of min neutraal te zijn gehouden).

De grootte der kristallen (en der naalden door deze gevormd) kan ook wel ongeveer haar maximum hebben, in aanmerking genomen, dat de oplosbaarheid is beperkt, en daarin tot nog toe niet is te gemoet gekomen.

Over een nieuw beginsel, te brengen in den toestel. Zooals de toestel thans is ingericht, met de schroef van Archimedes, worden ongeveer 8 liters opgevoerd in 24 uur, of één dag (dag en nacht). Men dient evenwel te letten op de omstandigheden, die zich voordoen. In de eerste plaats wordt de oplossing nabij de anode opgepompt (de anode bestaat in een dunnen platinadraad), terwijl deze met het eene uiteinde drukt tegen den bodem van het kleine glazen schaaltje, dit laatste geplaatst zijnde in de groote platinaschaal. Het kleine glazen vat is in gemeenschap met het groote vat door middel van de oplossing zelve, die hooger reikt dan eerstgenoemd vat. Men zal evenwel gedurende de electrolyse in 't algemeen betrekkelijk meer vrij zuur aantreffen bij de anode in het schaaltje dan daar buiten nabij de kathode. En, wanneer wordt gezegd, dat in 24 uur 8 liters aan oplossing worden opgevoerd (die terugkeeren naar de kathode, na filtratie door koolzuur zilver ter neutralisatie, en by. daarna komen op een tweede filtrum met zwavelzuur zilver), moet dit wel in aanmerking worden genomen.

Wat men wenschte op te merken, met betrekking tot het aanbrengen van een ander beginsel, is het volgende, namelijk, dat men niet gebonden is bepaald aan een neutraliseeren, zij dit door koolzuur zilver, aangezien men het gebruik van een pomp kan ontgaan gedurende de electrolyse, dat in den grond op hetzelfde neerkomt (die werd aangewend met 't oog op een neutraliseeren). Het is toch duidelijk, dat men een verzadigde oplossing zou kunnen laten toevloeien, en dat bij voortduring en in dezelfde mate, om deze te zelfdertijd evenwel te doen afvloeien; de eerste bewerking geschiedt dan bij de anode, en de tweede nabij de kathode (of omgekeerd, dat wel geen noemenswaardig verschil zal uitmaken). Maar dit alles vordert een speciale inrichting, en een groote hoeveelheid oplossing (na de proef dan te neutraliseeren voor een volgende bereiding der zwarte stof).

Men zou evenwel ook een anderen weg kunnen inslaan, en de electrolyse doen plaats hebben in een veel grooter bad der oplossing, reeds vroeger 1) is een proef verricht, en wel aldus, dat het groote platina-vat (waarin het kleine glazen vat is geplaatst) werd gezet in genoemd groot bad; vertrouwende, zooals men zal begrijpen, op de diffusie van dat deel der oplossing, hetwelk vrij zaur bevat (als gevolg der electrolyse) en het andere deel van het bad.

Men heeft zich afgevraagd, of de eerste wijziging boven gegeven, niet een vrij belangrijk punt aanroert, betrekking hebbende op het onderwerp, dat ons bezig houdt (zij dit b. v. de electrolyse van zwavelzuur zilver), te weten de concentratie, of eigentlijk gezegd, de snelheid van electrolyse. De vraag deed zich voor, of men een dusdanige inrichting zou kunnen treffen, dat de electrolyse gemakkelijker plaats heeft, en dat door invoering van een nieuw beginsel, zij dit, om aan de oplossing, aan electrolyse onderworpen, een groote snelheid te geven (in welke richting nader na te gaan); terwijl overigens een versche oplossing (of een oplossing steeds gefiltreerd ter neutralisatie) bij voortduring wordt ingebracht en afgevoerd in eenzelfde mate. Op dit oogenblik zal hierop niet worden ingegaan, ook, omdat de aan te nemen stroom der oplossing ten deele afhankelijk is van de snelheid der ionen, den hoofdfactor der electrolyse.

Vervolg der proef betreffende Bereiding N°. 14. 2)

Zie deze Verhandeling d. Kon. Akad. v. W. t. A. Dl. VI. nº. 5, pag. 7.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zie de voorgaande Verhandeling. Er werd telkens behandeld met 10 c. c. water.

22ste	maal; ongeveer		
23	5 weken.	0.0017 gr.	0.6085 gr.
24			
25			
26		0.0018	0.6103
27			
28			
29		0.0029	0.6132
30			
31			
32		0.0034	0.6166
33			
34			
35		0.0017	0.6183
36			
37			
38		0.0026	0.6209
39			
40	ongev. 10 weken.	0.0019	0.6228

Vervolg der proef betreffende Bereiding N°. 15. 1)

Totaal.
0.7523 gr.
0.7552
0.7566
0.7593
0.7616.

Deze hoeveelheid van 0.7616 gr. werd bij gewone temperatuur behandeld met water; de oplossing daarna gefiltreerd door een klein filtrum (vooraf gewogen), en het filtraat vervolgens geplaatst onder een vacuum-exsiccator. Achtereenvolgens bleef terug, bij herhaling dezer bewerkingen:

			Totaal.	
$1^{\rm ste}$	maal	0.4697 gr.	0.4697 gr.	
$2^{\mathrm{de}}$		0.2402	0.7099	
3		0.0182	0.7281	
4		0.0037	0.7318	
5		0.0029	0.7347	
6		0.0014	0.7366.	

<sup>1)</sup> Zie de vorige Verhandeling.

Terug bleef 0.0155 gr. en op het filtrum 0.0096 gr., zijnde

alles te zamen 0.7617 gr. (zie boven 0.7616 gr.).

Het product van Bereiding N°. 15 was niet voldoende zuiver (bevattende 4.3 proc. aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof), en de gevonden hoeveelheid aan zwavelzuur zilver is te hoog (gevonden 39.16 pc. op 0.7366 gr.).

Proof met bereiding  $N^{\circ}$ . 19. Men volgde denzelfden weg als met bereiding  $N^{\circ}$ . 17 (en  $N^{\circ}$ . 18). Het doel beoogd bij de volgende proof is, den invloed te leeren kennen van water op het peroxy-zwavelzuur zilver, en dat wel bij gewone temperatuur; en de wijze van werken daarbij gevolgd was deze. Het versch bereide product (bijgevolg nog vochtig, want het was gewasschen met water op de gewone manier, tot zich geen reactie meer vertoonde in het waschwater met verdund zoutzuur) in gewicht onbekend, werd met water gebracht in een schaaltje (vooraf gewogen), het vocht afgeschonken daarna ongeveer 25 c. c. water toegevoegd, om het geheel eenige dagen te laten staan; en dit herhaald. De uitkomsten zijn hieronder gegeven:

	Tijd in dagen.	Zwavelzuur zilver.	Totaal.
1 ste	maal 5	$0.1474  \mathrm{gr}.$	0.1474 gr.
$2^{\mathrm{de}}$	5	0.1443	0.2917
3	7	0.1038	0.3055
4	7	0.064	0.4595
5	7	0.0219	0.4814
6	7	0.0119	0.4933
7	. 6	0.0051	0.4984
8	59	0.0231	0.5215
9	7	0.0028	0.5243
10	27	0.0037	0.528
11	1.4	0.0047	0.5327
12	16	0.0022	0.5349
13	19	0.0018	0.5367
14	. 19	0.0024	0.5391
15	61	0.0041	0.5432
16	90	0.0064	0.5496.

Het terugblijvende in het glazen schaaltje bedroeg 0.7394 gr.,

en op het filtrum 0.1328 gr., dus te zamen 0.8722 gr..
Het geneutraliseerd houden der oplossing ging betrekkelijk gemakkelijker bij bereiding N°. 19 dan dit het geval was bij vroegere

bereidingen. De aanleiding hiertoe was wel deze, dat het koolzuurzilver na verloop van eenigen tijd meer korrelig wordt, of wellicht kristallijn 1), als gevolg waarvan de oplossing minder weêrstand ontmoet bij het filtreeren. Ook werden niet zooveel spleten waargenomen in de geheele massa van koolzuur zilver, gelijk vroeger het geval was, wel te verstaan, nadat eenigen tijd was gewerkt. De uitkomst van alles is dus wel, een beter contact tusschen oplossing en koolzuur zilver, en als gevolg daarvan een betere neutralisatie.

Om terug te keeren tot de proef, zoo zij gezegd, dat men hiermede ook op 't oog had, het gehalte der zwarte stof aan vrij zwavelzuur zilver te leeren kennen; altijd verondersteld, dat het water niet merkbaar invloed uitoefent op de zelfontleding der zwarte stof (zooals dat het geval is bij peroxy-salpeterzuur zilver). Maar de proef leert ons integendeel dezen ontledenden invloed van het water kennen als betrekkelijk zeer aanmerkelijk.

Analyse van Bereiding N°. 22 (zie later over N°. 20 en N°. 21). Wijziging van den toestel 2). De toestel onderging nog een wijziging, en wel met het doel, om eenige merkbare verandering in den verticalen stand der as van den cylinder te voorkomen (deel uitmakende van het uurwerk). De opmerking werd namelijk gemaakt, dat de beweegbare hefboom, bestemd voor den cylinder bij het opwinden, te lang was (als gevolg der wijze van inrichting van den geheelen toestel), en die fout had zich zeker vroeger doen gevoelen. Er werd nu in voorzien, door den hefboom te laten gaan door een ijzeren plaat (stevig bevestigd) als steunpunt. Sints dien tijd (de toestel was vooraf opnieuw uit- en in elkander gezet, en de cylinder verticaal geplaatst) werkt de toestel op een meer gelijkmatige wijze.

Bereiding van  $N^{\circ}$ . 22. Deze geschiedde met een verzadigde oplossing. Nu de permanente neutralisatie weinig te wenschen overlaat, was het van betrekkelijk belang, te weten, of de concentratie merkbaren invloed heeft op de samenstelling van het product, en bijgevolg op de formule, terwijl de concentraties zijn terug te brengen tot de verhouding (zie vroeger) van 1:2. Aangezien de concentratie grooter was, vermeerderde de hoeveelheid der zwarte stof bij electrolyse (in de tijdseenheid), en bij electrolyse gedurende

<sup>1)</sup> Dict. Wurtz. Supplém. II, p. 364 (1892).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zie de voorgaande Verhandeling.

twee dagen (dag en nacht) kon men beschikken over 2.4588 gr. (en dat na overbrengen in de groote buis, dat niet geschiedt zonder eenig merkbaar verlies; zie b.v. vroeger Bereiding N°. 15, enz.). Men wilde nog doen opmerken, dat eenige oogenblikken vóór het einde der proef, de toestel in gebreke bleef, door een onbekende oorzaak (mogelijk is b.v., dat het ver uitstekende filtrum in aanraking kwam met de schoef van Archimedes).

De gemakkelijk vrijkomende zuurstof van oxy-zwavelzuur zilver y (S  $O_4$ .z O.  $Ag_2$ ) werd bepaald. Nadat de hoeveelheid van 2.4588 gr. stof was behandeld met water onder verwarming, werd na verdampen van het water, het terugblijvende gewogen, en gevonden 2.3442 gr. dus een verschil gevende van 0.1146 gr. of 4.66 proc. aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof.

Bereiding  $N^{\circ}$ . 23. Geschiedde op dezelfde wijze, maar ditmaal zonder eenige afwijking. Er werd uitgegaan van 3.3163 gr. stof (overgebracht zijnde in de groote buis). De opbrengst was derhalve betrekkelijk grooter (er ging ongeveer evenveel verloren), wel het gevolg daarvan, dat de oplossing meer geheel was verzadigd bij den aanvang der electrolyse, terwijl de oplossing gedurende de zomermaanden met een overmaat aan zwavelzuur zilver had gestaan.

Voor de gemakkelijk vrijkomende zuurstof werd gevonden 0.1493 gr. (namelijk 3.3163 gr. — 3.167 gr.), of 4.5 pc.. Er werd dus geen stap vooruitgegaan; wellicht als gevolg der grootere hoeveelheid stof aan de anode afgezet, zoodat de hoeveelheid aan electrolytische zuurstof niet toereikend was, om meer of min het evenwicht te handhaven (met betrekking tot vorming en ontleding).

Bereiding N°. 24. De omstandigheden waren dezelfde, met uitzondering van den duur der proef, die thans bedroeg drie dagen (dag en nacht), in plaats van twee dagen, zooals bij N°. 23. De hoeveelheid stof in de groote reageerbuis, bedroeg 3.2699 gr., bij de behandeling met water, onder verwarming enz., verliezende 0,124 gr., beantwoordende aan 3.79 proc. aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof (zooals bekend van oxy-zwavelzuur zilver). De duur der proef was dus bepaald te lang, dat ten gevolge heeft een betrekkelijk te groote vermindering in concentratie, enz., en men sloeg bij gevolg veeleer den omgekeerden weg in.

Bereiding N°. 25. De electrolyse werd slechts één dag aangehouden (dag en nacht), ten einde wellicht onder meer gunstige omstandigheden te mogen werken, wat betreft de zuiverheid van het product. De hoeveelheid was die van 1.3835 gr. (niet medegerekend de kleine hoeveelheid, die bij het wasschen verloren ging). Na behandeling met water onder verwarming (dat 5 dagen in beslag nam) werd ingedampt in een vacuum-exsiccator (eischende 19 dagen). In de groote buis bleef toen terug 1.3165 gr., bij gevolg een verschil gevende van 0.067 gr., of een verlies van 4.84 p.c. aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof (zijnde die van oxy-zwavelzuur zilver, y ( $SO_4$ , zO,  $Ag_2$ ). Dat is het maximum tot nog toe verkregen (de grootste waarde was die van 4.73 pc.; zie Bereiding N°. 18), en het is dus mogelijk, dat men een stap heeft gedaan in de goede richting, want een maximum aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof komt blijkbaar overeen met een maximum aan zuiverheid.

Nadat de zuurstof was verwijderd, werd bij het terugblijvende (zijnde dit 1.3165 gr. stof) water gedaan, en daarna eenig salpeterzuur, onder verwarming, tot dat het zilverbioxyde was omgezet in zilvernitraat, waarna de oplossing (alles geschiedt in dezelfde buis) werd geplaatst onder een vacuum-exsiccator (bevattende tevens ongebluschte kalk). Er bleef terug 1.6459 gr. aan stof (zijnde een mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur zilver), dat een verschil in gewicht geeft van 0.3294 gr. (voor de eerste behandeling werden 2 dagen vereischt, en voor het verdampen 23 dagen, dus alles te zamen 48 dagen).

Dezelfde methode van berekening volgende als vroeger 1):

verschil zilverbioxyde 91.8 : 0.3294 = 247.24 : x,

dus gevende voor de waarde van  $x=0.8865~\mathrm{gr.}$ , wel te verstaan zilverbioxyde ( $Ag_2$   $O_2$ ), bevat in 1.3885 gr. van het oorspronkelijke zwarte product, of 64.07 proc.. Het gehalte van zwavelzuur zilver blijkt uit het verschil van 1.3165 gr. — 0.8865 gr. = 0.43 gr. Bijgevolg is de samenstelling:

gemakkelijk vrijkomende zuurstof van y ( $SO_4$ , zO,  $Ag_2$ ) 0.067 gr. zilverbioxyde 0.8865 zwavelzuur zilver 0.43

Som 1.3835 gr., zijnde de hoeveelheid

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zie Verhand, d. K. Akad, v. W. (Eerste Sectie), Dl. VI. N°. 5 p. 23 (1898).

stof, waarvan werd uitgegaan. Berekend op 100 gew. - d. der zwarte stof geeft dit: 5  $Ag_2 O_2$ . 2  $(SO_4$ . 3 O.  $Ag_2$ ) eischt:

gemakkelijk vrijkomende zuurstof van y ( $SO_4$ , zO,  $Ag_2$ ) 4.84 4.90 zilverbioxyde 64.07 63.26 zwavelzuur zilver 31.09 31.84

Van alle analysen tot nog toe gedaan, komt deze het best overeen met de voorgestelde formule (zie de voorgaande Verhandeling). En, daar de gemakkelijk vrijkomende zuurstof betrekkelijk het maximum bereikt, is het product dezer Bereiding te beschouwen als zijnde betrekkelijk het zuiverst van de producten tot nog toe gemaakt; zoodat deze numerique uitkomsten kunnen geacht worden te pleiten voor de gestelde formule (zie boven).

Het zou wellicht eenigszins kunnen bevreemden, dat, terwijl wordt uitgegaan van een verzadigde oplossing, het gehalte aan zilverbioxyde  $(Ag_2 \ O_2)$  wat hooger is dan door de formule wordt gevorderd, en bijgevolg het gehalte aan zwavelzuur zilver  $(SO_4 \ Ag_2)$ , op indirecte wijze bepaald, wat te laag. Juist het tegenovergestelde neemt men waar bij de analysen 1) van producten met een half verzadigde oplossing. Voor 't oogenblik kan daaromtrent alleen worden opgemerkt, dat gezegd verschil betrekkelijk klein is, en de gevolgde methode ter analyse fouten met zich brengt, die niet voldoende bekend zijn.

Over een verandering, die werd aangebracht. Bereiding  $N^{\circ}$ . 26. Er werd uitgegaan van een verzadigde oplossing, evenals in de laatste bereidingen; maar, om de oplossing verzadigd te houden, liet men de oplossing, na te zijn geneutraliseerd (gegaan zijnde door een filtrum met koolzuur zilver), gaan door een ander filtrum met zwavelzuur zilver. De proef werd één dag aangehouden (dag en nacht). De hoeveelheid stof in de groote buis bedroeg 0.7831 gr., dus betrekkelijk weinig, en dit wel als gevolg van een betrekkelijk groot verlies bij het wasschen, door een te groote verdeeling der stof. Deze hoeveelheid werd geacht te gering te zijn voor een nauwkeurige analyse, reden waarom deze proef op gelijke wijze werd herhaald.

<sup>1)</sup> Verhand. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie), Dl. VI. N°. 5. p. 43 (1898).

Bereiding N°. 27. Alleen werd wat meer koolzuur zilver gedaan op het eerste filtrum (en zwavelzuur zilver op het tweede filtrum; zie boven). De proef duurde overigens evenzoo één dag (dag en nacht). De hoeveelheid stof, wel te verstaan na te zijn overgebracht in de groote buis, bedroeg 1.5432 gr. (er ging betrekkelijk veel minder verloren bij het wasschen, daar de kristallen betrekkelijk beter waren gevormd). Na verhitten met water en plaatsing in een vacuum-exsiccator, werd het gewicht herleid tot 1.4695 gr., zoodat het verlies bedroeg 0.0737 gr., zijnde dit de gemakkelijk vrijkomende zuurstof van het oxy-zwavelzuur zilver, deel uitmakende van het peroxy-zwavelzuur zilver, dus bedragende 4.77 proc.; dat een betrekkelijk gunstig resultaat is te noemen, al is het gehalte iets lager dan dat van Bereiding N°. 25 (zie pag. 22). Er werd met water verhit 5 dagen, terwijl het verdampen onder den exsiccator 18 dagen vereischte.

Bereiding  $N^{\circ}$ . 28. Terwijl zoo goed als zeker een stap is gedaan in de goede richting, zoowel met betrekking tot de zuiverheid van het product als tot de hoeveelheid, voor een nauwkeurige analyse ruimschoots voldoende, wilde men het thans ook wagen, den tijd te verlengen, dat na de aangebrachte wijziging kan gedaan worden, omdat de concentratie genoegzaam dezelfde blijft.

Met eenzelfde oplossing werkende, en met inachtneming der medegedeelde wijze van neutralisatie en verzadiging (zie Bereiding N°. 26 en 27), en dat gedurende twee dagen (dag en nacht), werd in de groote buis aan stof verkregen 2,3352 gr.; herleid, na verhitten met water enz., tot 2.2265 gr., dat een verlies beteekent van 0.1087 gr. of 4.65 proc. (er werd 6 dagen verhit, terwijl het verdampen onder den vacuum-exsiccator 14 dagen vorderde).

Bereiding  $N^{\circ}$ . 29. De hoeveelheid stof, na overgebracht te zijn in de groote buis, was die van 2.9552 gr., bij verhitten met water verliezende 0.1167 gr. of 3.94 proc., een vrij ongunstige uitkomst. Dit is waarschijnlijk het gevolg van den langen duur der proef, zijnde die van drie dagen (dag en nacht), en dat wel met een verzadigde oplossing, die tevens meer of min verzadigd werd gehouden door een filtrum met zwavelzuur zilver. Daaruit zou kunnen volgen, dat de hoeveelheid electrolytische zuurstof niet toereikende was, om het verlies in zuurstof te herstellen van het zwarte product; te weten onder de omstandigheden, die zich voordoen, wat aangaat graad van concentratie, galvanischen stroom, enz..

Bereiding N°. 30. Geschiedde op dezelfde wijze. De hoeveelheid zwarte stof in de groote reageerbuis bedroeg 1.1138 gr. terwijl de electrolyse slechts twee dagen was aangehouden (dag en nacht), en gebruik werd gemaakt (als het geval was bij de Bereidingen N°. 26 en volgende) niet alleen van een filtrum met koolzuur zilver, maar ook van een tweede filtrum met zwavelzuur zilver. Na verhitten met water, en verdampen van het water in een vacuum-exsiccator bleef terug 1.0605 gr. dus een verschil aanbiedende van 0,0533 gr. of 4.78 proc.

Analytische uitkomsten (zie vroeger pag. 12—17). Men wilde de gevonden waarden gezamentlijk opgeven (zie in deze Verhandeling, vroeger), ten einde een overzicht te hebben, ook ter betere vergelijking met uitkomsten vroeger 1) medegedeeld; zij zijn de volgende, betrekking hebbende op de Bereidingen:

De theorie vereischt voor de formule  $5 Ag_2 O_2 . 2 SO_7 Ag_2$ :

gemakkelijk vrijkomende zuurstof 4.90 zilverbioxyde 63.26 zwavelzuur zilver 31.84

Al deze analysen zijn van producten gemaakt met een verzadigde oplossing. In Bereiding N°. 27 en 28 was daarenboven een tweede filtrum genomen, bevattende zwavelzuur zilver, met het doel, om de oplossing te houden in een toestand van genoegzame verzadiging. De Bereidingen N°. 19, N°. 20 en N°. 21 hadden tot andere

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zie de vorige Verhandeling: Verhand. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie) Dl. VI, N°. 5, p. 43 (1898).

docleinden verstrekt (zie vroeger en later). Van Bereiding N°. 24 werd geen melding gemaakt, daar de duur der proef zonder twijfel te lang was (namelijk ongeveer drie etmalen), en bij gevolg de concentratie te veel was gewijzigd (er werd toen namelijk nog geen gebruik gemaakt van een filtrum met zwavelzuur zilver tijdens de electrolyse). En wat betreft Bereiding N°. 26, daarvan werd de opbrengst geacht niet voldoende te zijn voor een behoorlijke analyse.

Over eenige eigenschappen van peroxy-zwavelzuur zilver. Er is groote overeenkomst tusschen peroxy-salpeterzuur zilver en peroxyzwavelzuur zilver, zooals men reeds deed opmerken in de vorige Verhandeling. Deze overeenkomst vertoont zich bij vele eigenschappen, en met betrekking tot de aan te nemen structuurformule. In de eerste plaats is de kleur zoo ongeveer dezelfde, alhoewel die van het peroxy-zwavelzuur zilver minder donker is, en veeleer doet denken aan die van graphiet. Dan treedt ook peroxyzwavelzuur op in den vorm meer of min van naalden, opgebouwd uit meer microscopische kristallen (die zich voordoen naar 't schijnt als zijnde octaëders). De kristallijne massa bezit evenzoo glans, alhoewel in mindere mate dan het geval is met peroxy-salpeterzuur zilver, met zijn veel schooner gevormde kristallen. De scheikundige eigenschappen bieden evenzoo de grootste overeenkomst aan, b.v. in de eerste plaats de reacties, die zich voordoen bij verhitten met water 1), in de volgende vergelijkingen voor beide stoffen voorgesteld.

zie vroeger betreffende de structuurformule van het oxy-zwavelzuur. Verdund salpeterzuur en zwavelzuur doen de volgende reacties plaats vinden: 1)

3 
$$Ag_2$$
  $O_2$ .  $N$   $O_5$   $Ag$   $+$  6  $N$   $O_3$   $H$   $=$  7  $N$   $O_3$   $Ag$   $+$  5  $O$   $+$  3  $H_2$   $O_5$  en deze:

$$5 \, Ag_2 \, O_2 : 2 \, SO_7 \, Ag_2 + 5 \, .8O_4 \, H_2 = 7 \, SO_4 \, Ag_2 + 11 \, O + 5 \, H_2 \, O.$$

<sup>&#</sup>x27;) Zie Verhand. Kon. Akad. v. W. te Amsterdam. (Eerste Sectie). Deel III. N°. 8, pag. 37.

De twee peroxy-zilverzouten (namelijk 3  $Ag_2$   $O_2$ .  $NO_5$  Ag en 5  $Ag_2$   $O_2$ . 2  $SO_7$   $Ag_2$ ) zijn oplosbaar in salpeterzuur en zwavelzuur met bruine kleur (evenals dit het geval is met zilverbioxyde  $Ag_2$   $O_2$ ), welke oplossingen vooral sneller ontleed worden in bijzijn van water. Deze verkleuring doet zich niet voor met rood rookend salpeterzuur (het stikstof-peroxyde  $N_2$   $O_4$  wordt hierbij zeker geoxydeerd; het zilverbioxyde verhoudt zich evenzoo tegenover dit salpeterzuur).

Over de vorming van peroxy-zwavelzuur zilver: 5  $Ag_2$   $O_2$ . 2  $SO_7$   $Ag_2$ . De ontleding heeft in tegengestelden zin plaats van de vorming, bijgevolg aldus terug te geven:

$$7\ NO_3\ Ag + 5\ O + 3\ H_2\ O = 3\ Ag_2\ O_2.\ NO_5\ Ag + 6\ NO_3\ H;$$
 en

$$7 SO_4 Ag_2 + 11 O + 5 H_2 O = 5 Ag_2 O_2$$
.  $2 SO_7 Ag_2 + 5 SO_4 H_2$ .

Wat zou kunnen opvallen in deze vergelijkingen, is wel dit, dat ter vorming van de zwarte verbindingen berekend op één molecuul, zeven (zegge 7) moleculen vereischt worden van het zilverzout (hetzij van salpeterzuur of van zwavelzuur zilver).

In bijzijn van deze hoeveelheden zuur (zie de twee vergelijkingen) kunnen de verbindingen, waarvan sprake is, bestaan, namelijk onder de omstandigheden, die bij de electrolyse voorkomen (wat betreft concentratie; hoeveelheid van de zwarte stof in de eenheid van tijd gevormd; electrischen stroom; temperatuur, enz.). Maar de hoeveelheid aan vrij zuur hoopt zich bij voortduring op (tenzij deze meerendeels wordt geëlimineerd door neutraliseeren, b. v. door middel van koolzuur zilver), en na eenigen tijd is de limiet bereikt, en begint de reactie in tegengestelden zin (in welk geval de ontleding van het product het wint op de vorming er van). Deze limiet vertoont zich eerder bij electrolyse van zwavelzuur zilver, dan van salpeterzuur zilver, om de eenvoudige reden, dat de hoeveelheid aan zout in de eenheid van volumen ongeveer 100-maal grooter is bij salpeterzuur zilver, en nog meer.

Over de wijze van ontleding van peroxy-zwavelzuur zilver. Men zou kunnen aannemen, zooals dit geschiedde voor het peroxy-salpeterzuur zilver, dat de ontleding (ingeval eener snelverloopende ontleding bij wijze van ontploffing, en tevens bij een langzame zelf-

ontleding) een aanvang neemt met het oxy-zwavelzuur zilver  $(SO_4, 3)$  O.  $Ag_2$ , zich voortplantende op het zilverbioxyde  $(Ag_2, O_2)$ . Dit laatste lichaam behoort in eigenlijken zin niet tot de onplofbare stoffen, tevens een betrekkelijk hooge ontledingstemperatuur bezittende (maar toch is het endothermisch). Trouwens dergelijke feiten zijn niet zeldzaam bij ontplofbare mengsels. In het geval, dat ons bezighoudt, is de zelfontledingstemperatuur van het product van electrolyse, met name van peroxy-zwavelzuur zilver, lager dan die van zilverbioxyde (zie de vorige Verhandeling 1), dat wel zal beteekenen, dat die van  $SO_4$ . 3 O.  $Ag_2$  betrekkelijk geringer is (meer of min tevens inhoudende, dat  $SO_4$ . 3 O.  $Ag_2$  rijker is aan potentiëele energie dan  $Ag_2$   $O_2$ ).

Over de vraag, of zilverbioxyde, of oxy-zwavelzuur zilver het eerst ontstaat. In den grond is de vraag, welke zich hier voordoet dezelfde, als het geval was met het peroxy-salpeterzuur zilver (zie de vierde Verhandeling). Nemen we eenvoudigheidshalve  $SO_7Ag_2$  in plaats van  $S_2O_{14}Ag_4=(2SO_7Ag_2)$ . Ook hier schijnt aanleiding te bestaan aan te nemen, dat in de eerste plaats oxy-zwavelzuur zilver wordt gevormd (door middel der electrolytische zuurstof):

$$SO_4 Ag_2 + 3 O = SO_7 Ag_2$$
,

welke verbinding dan kan worden geacht zuurstof af te staan, en wel 1O:

$$SO_7Ag_2 = SO_6Ag_2 + O,$$

welk atoom zuurstof zich zou werpen op het oorspronkelijke zout (zooals aanvankelijk het geval was met de electrolytische zuurstof):

$$SO_2.2OAg + O = SO_3 + \begin{vmatrix} O - Ag \\ O - Ag \end{vmatrix}$$

(welke reactie wordt gevolgd door deze:  $SO_3 + H_2O = SO_4H_2$ ). Evenzoo zou men het bestaan kunnen aannemen eener reeks van verbindingen, als bij de electrolyse van salpeterzuur zilver werd gedaan, van de type:  $xAg_2O_2.y(SO_4.zO.Ag_2)$ . Maar liever zal daarop thans niet worden ingegaan, als behoorende tot het domein van bespiegeling.

¹) Zie Verh. d. Kon. Akad. v. W. te Amsterdam, (Eerste Sectie), Deel VI. N°. 5, pag. 3.

Over het oxy-zwavelzuur:  $y(SO_4.zO.H_2)$  in verband met het overzwavelzuur. Reeds was bekend sedert geruimen tijd, dat bij electrolyse eener waterige oplossing b. v. van zwavelzuur, de verhouding in maat van waterstof en zuurstof merkbaar kan afwijken van die uitgedrukt door 2:1. Berthelot 1) nu verrijkte de scheikunde met het gewichtige feit, dat zich vormt, als altijd onder bepaalde omstandigheden (zie daaromtrent de litteratuur opgave), van een bijzonder zuur, hetwelk tot nog toe onbekend was, en waaraan de naam is gegeven van overzwavelzuur; en ontstaande zoowel door eigentlijke electrolyse, als bij effluve van een mengsel van zwavelbioxyde en zuurstof. Bij het volgen van dezen laatsten weg, constateerde Berthelot de vorming van een anhydrid der formule  $S_2 O_7$ . In plaats van bij electrolyse te nemen water, zuur gemaakt met zwavelzuur (zie hierover iets later meer uitvoerig), ging Marshall 2) uit van een waterige oplossing van het welbekende zout SO<sub>4</sub> KH, en slaagde er in, een kristallijn product af te zonderen, naar hem van de mol. formule SO<sub>4</sub> K, volgens analysen en andere gegevens hem verschaft door James Walker, deze laatste gegevens betrekking hebbende op het geleidingsvermogen voor electriciteit van een waterige oplossing van dit zout. Löwenherz 3) stelde een formule voor, die het dubbele is van  $SO_4K$ , dus  $2 SO_4 K = S_2 O_8 K_2$ , en wel steunende op gegevens met betrekking tot geleidbaarheid en daarenboven van cryoscopischen aard, van dit zout, namelijk van het overzwavelzuur kalium. Ook Bredig 4) nam deze formule aan, door zich eveneens te baseeren op electrisch geleidingsvermogen; en zoo ook Guido Moeller 5), die den cryoscopischen weg insloeg. Tevens voor het ammoniumzout, waaraan Marshall 6) de formule  $SO_4$ .  $NH_4$  gaf, werd door Guido Moeller aangenomen de formule  $S_2 O_8(NH_4)_2$ , met 't oog op overeenkomstige gegevens.

Overzwavelzuur kalium  $S_2$   $O_8$   $K_2$  zou beschouwd kunnen worden als te zijn:  $S_2$   $O_8$   $K_2$  =  $SO_3$ .  $SO_5$   $K_2$  (men heeft: 2  $SO_4$  KH =  $SO_4H_2$  +  $SO_4K_2$ ). En het anhydride  $S_2$   $O_7$ , zijnde  $S_2$   $O_7$  =  $SO_3$ .  $SO_4$ , zou kunnen beschouwd worden als te wezen een gemengd anhydride (zie vroeger  $NO_6$  =  $\frac{1}{2}$   $(N_2$   $O_5$ .  $N_2$   $O_7$ ).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Ann. Ch. Chim. et de Phys., Sér. V, T. 14, p. 345, 354, 363 (1878); l. c. T. 21, p. 181, 190 enz. (1880).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Journ. of the Chem. Soc. 1891, p. 761, 771.

<sup>)</sup> Z. f. Phys. Chem I, S. 85.

<sup>&#</sup>x27;) Z. f. Phys. Chem. XII. S. 230.

<sup>)</sup> Z. f. Phys. Chem. XII. S. 555.

<sup>6)</sup> l. c.

Overzwavelzuur tegenover geoxydeerd water. Naar Berthelot ontstaat een verbinding tusschen overzwavelzuur en geoxydeerd water (H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>) of een lichaam daarvan afgeleid. Neemt men in aanmerking, dat het overzwavelzuur waarschijnlijk in verband staat met het oxy-zwavelzuur (zie vroeger), dan is dit een punt ter behandeling waardig, zooals dan ook later zal geschieden. Berthelot ging bij electrolyse uit van zwavelzuur verdund met water (in een bepaalde verhouding), en dit werd aan electrolyse onderworpen onder afkoeling (zie de oorspronkelijke Verhandeling over nadere bijzonderheden). Onder zekere omstandigheden (vooral betrekking hebbende op concentratie) is het alleen de gemakkelijk vrijkomende zuurstofoxy (namelijk de zuurstof, die meer bedraagt dan de hoeveelheid daarvan in zwavelzuur aanwezig), welke niet reageert op kaliumpermanganaat. Maar onder andere omstandigheden werkende, namelijk van concentratie (in den zin van een sterkere oplossing), kunnen twee vormen van "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" worden onderscheiden, namelijk de bovenvermelde vorm, en dan de vorm, die integendeel wel reageert op kaliumpermanganaat (verondersteld van in oplossing te verkeeren, met vrij zwavelzuur). Deze laatste zuurstof zou afkomstig zijn van geoxydeerd water (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), hetzij op een meer directe of indirecte manier, en de eerste vorm van zuurstof (niet reageerende op kaliumpermanganaat) zou afstammen van overzwavelzuur. Verondersteld, dat de samenstelling van het anhydride van overzwavelzuur bekend is (afgeleid van de formule, deze laatste afgeleid zijnde van de samenstelling van het zuur, terwijl deze op hare beurt steunt op analytische gegevens betreffende zouten), dan kan worden berekend door de hoeveelheid zuurstof (gemakkelijk vrijkomende) gevonden in dezen laatsten vorm, de hoeveelheid gevormd overzwavelzuur, zij dit genomen als anhydride (en der formule  $S_2$   $O_7$ ). De hoeveelheid van den anderen vorm van zuurstof (gemakkelijk vrijkomende) geeft aan, de hoeveelheid geoxydeerd water  $(H_2 O_2)$ , waarmede het overzwavelzuur zou kunnen geacht worden te zijn verbonden, zij dit genomen onder den vorm van anhydride, op een directe of indirecte wijze. Naar Berthelot 1) laat zich in de eerste plaats bepalen de totale gew. hoev. gemakkelijk vrijkomende zuurstof, van een deel der oplossing na electrolyse, waaraan dan aanvankelijk is toegevoegd ioodkalium, en later van een oplossing van zwavelbioxyde (stijfsel behoeft niet te worden

<sup>1)</sup> l. c. Am. Ch. et de Phys. Sér. v. T. 21, pag. 182, 184, 190, enz..

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) 1. c. p. 184--187.

toegevoegd, daar de kleur van iodium toereikende is); en in een andere hoeveelheid der oplossing, bepaalt men de (gemakkelijk vrijkomende) zuurstof van het geoxydeerde water  $H_2$   $O_2$ ) met kaliumpermanganaat (in zure oplossing). Het verschil dezer twee bepalingen doet de (gemakkelijk vrijkomende) zuurstof kennen van het overzwavelzuur. Berthelot 1) laat zich aldus uit, in de gevolgtrekkingen zijner proeven: "zoo gaat de vorming van geoxydeerd water door een maximum, wat de hoeveelheid betreft, die schijnt te beantwoorden aan een bepaalde verbinding van overzwavelzuur en geoxydeerd water:  $S_2 O_7$ . 2  $HO_2$  (oude vorm), die analoog is met de verbinding van baryumbioxyde en geoxydeerd water:  $Ba O_2$ .  $HO_2$  (oude vorm), ontdekt door Schöne; tenzij, dat men er de voorkeur aan geeft, om het te beschouwen in geconcentreerde oplossingen (als het gehalte van water een zekere grens is overschreden, dan ontstaat alleen overzwavelzuur) als uitmakende een speciaal zuur:

 $S_2 O_2$ . 2  $OH (= S_2 O_7$ . 2  $HO_2$ , oude vorm), meer zuurstof bevattende dan het geval is met overzwavelzuur. De formule  $S_{2}$  $O_9$ . 2 OH wordt in den thans in gebruik zijnde vorm:  $S_2$   $O_9$ .  $2 OH_2 = S_2 O_{11} H_4$ , zij dit:  $S_2 O_7$ . 4 OH. Maar zooals Berthelot opmerkt (zie boven), kan men dit lichaam beschouwen als een verbinding van overzwavelzuur en geoxydeerd water:  $S_2$   $O_7$ . 2  $HO_9$ (oude vorm), zijnde  $S_2 O_7$ . 2  $HO_2$  in den gebruikelijken vorm:  $S_2 O_7$ . 2  $H_2 O_2$  (nieuwe vorm). En in plaats van het anhydride  $S_2 O_7$ , nemende het zuur  $S_2 O_8 H_2 (= S_2 O_7 + H_2 O$  nieuwe vorm), zou men in dit geval hebben de formule  $S_0$   $O_8$   $H_0$ . 2 H, O2, uit den aard te beschouwen als een moleculaire verbinding. Deze is in hoofdzaak zeer wel te vergelijken met de moleculaire verbinding van oxy-zwavelzuur zilver met zilverbioxyde, zij deze:  $5 Ag_2 O_2$ .  $2 SO_7 Ag_2$ . Neemt men in de plaats van zilver (Ag) waterstof (H), dan wordt het geheel  $S_2'$   $O_{24}$   $H_{14}$  voor de verbinding, waarvan sprake is; en boven werd gevonden  $S_2$   $O_{11}$   $H_4$ , dat derhalve een verschil geeft van 13 O en 10 H, op het molecuul. Neemt men slechts oxy-zwavelzuur zilver, dan heeft men  $S_2 O_{14} H_4$  tegen  $S_2 O_{11} H_4$ , dus een verschil van 3 O, dat heel wat meer toenadering vertoont.

Over een andere structuurformule voor oxy-zwavelzuur (zie de voorgaande Verhandeling). Eenvoudigheidshalve zal voor zwavelzuur

¹) I. c. p. 190.

worden genomen een symmetrische formule, en wel deze:

en dan zou voor oxy-zwavelzuur kunnen geschreven worden:

te schrijven: 5  $Ag_2$   $O_2$ . 2  $(SO_4$ . 3 O.  $Ag_2$ ), zou kunnen worden genomen; 5  $Ag_2$   $O_2$ .  $SO_6$   $Ag_2$ . 2 O.  $SO_6$   $Ag_2$ , of dat hetzelfde is:

$$5~Ag_2~O_2.~SO_4.~2~O~Ag.~2~O.~SO_4.~2~O~Ag$$

of ook:

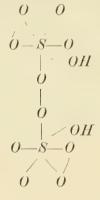
$$5\ Ag_2\ O_2.\ Ag_2\ O_2.\ SO_4.\ O\ Ag.\ 2\ O.\ SO_4.\ O\ Ag$$

en daarenboven:

6 
$$Ag_2$$
  $O_2$ .  $SO_4$ .  $O$   $Ag$ . 2  $O$ .  $SO_4$ .  $O$   $Ag$ 

of

en bij gevolg zou dan oxy-zwavelzuur zijn:  $S_2$   $O_{12}$   $H_2 = SO_4$ . OH. 2 O.  $SO_4$ . OH (zie overzwavelzuur:  $S_2$   $O_8$   $H_2$ ), nader ontwikkeld:



. Maar verondersteld, dat aan het molecuul een zoodanige structuur-formule werd toegekend, dan zou de hoeveelheid "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" desniettegenstaande dezelfde blijven (namelijk de zuurstof, die vrij komt bij verhitten der zwarte stof met water). Want uitgaande van deze twee formules voor het peroxy-zwavelzuur zilver  $(S_2 \ O_{24} \ Ag_{14})$ :

zou men hebben voor de "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (bij verhitten met water):

$$\begin{array}{l} 5 \ Ag_2 \ O_2. \ S_2 \ O_{14} \ Ag_4 = 5 \ Ag_2 \ O_2 + 2 \ SO_4 \ Ag_2 + 6 \ O \\ 6 \ Ag_2 \ O_2. \ S_2 \ O_{12} \ Ag_2 = 5 \ Ag_2 \ O_2 + 2 \ SO_4 \ Ag_2 + 6 \ O; \end{array}$$

de verhouding tusschen "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" en zilverbioxyde is namelijk gegeven door de proef. De laatste formule zou dus een reactie veronderstellen van hypothetischen aard; en wel niet te aanvaarden door gebrek aan argumenten. Ook zou de tweede formule moeten doen veronderstellen, een uiteenvallen der kristallen tot fijne stof, ten minste als zijnde tamelijk waarschijnlijk (en wel bij het vrijkomen dezer zuurstof), dat zich niet voordoet. Het bestaan van een zuur der formule  $S_2 O_{12} H_2$  (overzwavelzuur is  $S_2 O_8 H_2$ ) is problematisch.

Over zilverbioxyde, peroxy-salpeterzuur zilver en peroxy-zwavelzuur zilver als oxydatie-middelen, en over de afscheiding der zuren van oxy-salpeterzuur zilver of van oxy-zwavelzuur zilver. Al deze peroxyden zijn zeer krachtige oxydatie-middelen, hetzij door den rest "zilverbioxyde", hetzij door den rest "oxy-salpeterzuur of oxyzwavelzuur zilver". Zilverbioxyde als zoodanig is een vrij sterk oxydatiemiddel, maar oxy-salpeterzuur zilver en oxy-zwavelzuur zilver (niet te verwarren met peroxy-salpeterzuur en peroxy-zwavelzuur zilver), overtreffen in dit opzicht blijkbaar het bioxyde, daar zij minder stabiel zijn van natuur. Dit aangenomen zijnde, zal een oplossing van peroxy-salpeterzuur en peroxy-zwavelzuur zilver in salpeterzuur en zwavelzuur, een betrekkelijk sterker oxydatie-middel zijn (hierbij wordt verondersteld, dat het salpeterzuur vrij is van stikstof-peroxyde). Ook zouden oplossingen van zilverbioxyde in zwavelzuur of salpeterzuur voordeelen kunnen aanbieden als oxydatie-middelen.

Het zou van belang kunnen zijn, om deze voorlaatste oplossingen te onderwerpen aan dialyse (b. v. in een poreus vat) bij gewone temperatuur of onder afkoeling, aangezien oxy-salpeterzuur en oxyzwavelzuur zich wel-in vrijen staat in oplossing zullen bevinden. De volgende Tabellen bevatten eenige gegevens, betrekking hebbende op de snelheid der spontane ontleding van peroxy-zwavelzuur zilver. De letters geven hetzelfde aan als dit het geval is in de vorige Verhandelingen <sup>1</sup>).

Perovy	v-zwave	zmnr	zilver
I CTOX	y <b>-</b> z w a v e.	ızuur	ZHVCI.

c	d	e	f	g	h	i	j
N° 20.	half verzadigd.	14—18 Juni 1898.	22 ", 22 ", 22 Sept. 22 Dec.	1.2791 gr. ————————————————————————————————————	-0.0002gr.	0.0102gr. 0.0031 " -0.0008 "	0.00065 gr. 0.00019 " -0.00005 "
N° 21.	half verzadigd.	1—4 Juli 1898.	6 Juli. 7 " 8 " 8 " 8 Oct. 9 Jan. 1899. 10 April.	1.2983 gr. 	0.0002 gr. 0 —	0.0114 gr. 0.0012 "	0.00069 gr. 0.00007 ",

Eenige opmerkingen met betrekking tot Bereiding N°. 20 en N°. 21. Dezelfde weg werd gevolgd (zie Bereiding N°. 17, N°. 18 en N°. 19). Bij Bereiding N°. 20 was de beweging der schroef minder snel en bij Bereiding N°. 21 minder regelmatig, reden waarom de toestel uit elkander werd genomen, en de cylinder beter loodrecht op het uurwerk werd geplaatst (zie Bereiding N°. 22 pag. 12).

Besluit betreffende de snelheid van zelfontleding. Deze is zoo ongeveer, naar gemelde opgaven, achtmaal grooter dan zij bedraagt voor oxy-salpeterzuur zilver <sup>2</sup>) (voor eenzelfde temperatuur):

Contrôle der quantitatieve bepaling van salpeterzuur zilver. Meermalen werd gebruik gemaakt van alcohol (abs.) als middel ter scheiding van salpeterzuur zilver en zwavelzuur zilver. Ter contrôle nu werd uitgegaan van een bepaalde hoeveelheid salpeterzuur

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zie Verhand. d. K. Akad. v. W. te Amsterdam (Eerste Serie) Deel VI, N°. 1, pag. 31.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zie de Verhandelingen vroeger, en deze Verhand. later.

zilver, dit opgelost in abs. alcohol bij gewone temperatuur, de oplossing geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur), en gewogen. Er werd uitgegaan van salpeterzuur zilver uit den handel, aanvankelijk fijn gemaakt, en daarna onder een exsiccator geplaatst, zij dit 0.3014 gr.; na geplaatst te zijn geweest in het luchtwaterbad bij ongeveer 95°, bleef het gewicht onveranderd. Vervolgens behandeld met abs. alcohol, op de wijze boven medegedeeld (alleen met dit verschil, dat het zout eenige malen achtereenvolgens met alcohol werd behandeld en de opeenvolgende oplossingen in een en hetzelfde schaaltje werden gedaan), bleef er terug 0.3015 gr..

Men verwarre niet het zooeven medegedeelde met hetgeen vroeger  $^{1}$ ) werd opgemerkt met betrekking tot het gebruik van alcohol (abs.) als middel ter scheiding; want toen was aanwezig zilveroxyde ( $Ag_{2}$  O), en als gevolg daarvan is alcohol te ontgaan.

De vorming van een zilverzout van een oxy-zuur, in verbinding met zilverbioxyde, beschouwd uit een meer algemeen oogpunt. Volgens de gegevens, waarover thans kan worden beschikt, is het waarschijnlijk, dat vele zilverzouten (die genoegzaam oplosbaar zijn in water, en waarvan het zuur verzadigd is met zuurstof) aanleiding zullen geven (onder gewone omstandigheden van electrolytische oxydatie) tot de vorming van een zilverzout van een oxy-zuur met zilverbioxyde (langs electrolytischen weg), bij 't volgen van den weg vroeger ingeslagen; met inachtname van zekere wijzigingen aangebracht in de hoofdagentia (concentratie, electrischen stroom, enz.). Men ziet dadelijk in, dat deze reactie, uit een meer algemeen oogpunt beschouwd, aanleiding zou kunnen geven tot een menigte overeenkomstige verbindingen, hetzij van anorganische natuur of organische, zoogenaamd. Als dit werkelijk aldus is, zou deze reactie b.v. van veel waarde kunnen zijn met 't oog op de classieke proef van Kolbe (met betrekking tot de electrolyse van een waterige oplossing van een zout met een organisch zuur, b.v. van een kaliumzout van azijnzuur), en men heeft een aanvang gemaakt met de electrolyse van azijnzuur zilver, met de bedoeling, de reeks van proeven uit te strekken tot zilverzouten van andere organische zuren, dus ook van aromatische zuren. Tevens heeft men op 't oog verbindingen, hetzij anorganische of organische dusgenaamd, met verschillende resten als CO,  $NO_2$ ,  $SO_2$  (b.v. als  $SO_2$ . OH) enz., welke resten waarschijnlijk electrolytische zuurstof

<sup>1)</sup> Verhand. d. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie) Dl. V. No. 1, p. 29.

kunnen vastleggen, en dientengevolge aanleiding geven tot een verbazende ophooping van zuurstof, wanneer meerdere van denzelfden rest of verschillende resten aanwezig zijn, terwijl deze worden omgezet in  $NO_4$ ,  $SO_4$ , enz. (men steunt hier op de structuurformules gegeven voor peroxy-salpeterzuur zilver en peroxy-zwavelzuur zilver). Zooals de zaken thans staan, wordt aangenomen, dat het zilverbioxyde  $Ag_2$   $O_2$  de waarschijnlijke aanleiding is tot het doen ontstaan eener meer stabiele verbinding van dit oxyde met oxyzuren als zilverzouten (en wellicht ook van andere zouten), terwijl de zilverzouten dezer oxy-zuren wellicht in vrijen staat niet kunnen bestaan.

Men zou dergelijke onderzoekingen ook kunnen doen met overeenkomstige zouten van andere metalen, b.v. van natrium (waarschijnlijk isomorph met zilver), tenzij de oplosbare toestand van het product der electrolyse te veel bezwaar veroorzaakt. Maar alvorens uitkomsten te vermelden van proeven in deze richting genomen (en wel in de eerste plaats betreffende de electrolyse van azijnzuur zilver), wilde men nog eenige bijzonderheden geven aangaande peroxy-salpeterzuur zilver.

Zelfontleding van peroxy-salpeterzuur zilver (vervolg). Het volgende heeft betrekking op Bereiding N°. 25, en is een vervolg op gegevens van vroeger. Na reeds een jaar te hebben gestaan, werd opnieuw gewogen, dus na een tweede jaar, en vervolgens na een derde jaar, en dat onder ongeveer dezelfde omstandigheden, de uitkomsten waarvan in de volgende Tabel zijn opgenomen (zijnde een vervolg van de Tabel in de voorgaande Verhandeling ¹) voorkomende):

c	d	e <sup>-</sup>	f	g	h	i	j
Nº 25.	200 gr.	25 Nov. 1895	28 Nov. 1895 15 Dec. 1896 16 Dec. 1897 16 Dec. 1898	5.7492 " 5.7348 "			

De ontledingssnelheid zou bijgevolg aanvankelijk kleiner worden, om daarna wat grooter te zijn (zie onder j de twee laatste waarden); alles

<sup>1)</sup> Zie Verhand. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie). Deel VI. N°. 1, p. 31 (1897).

berekend zijnde op 1 gr. der stof en per week. Veronderstellende, dat 2 O worden geëlimineerd van den rest N  $O_5$  Ag (deel uitmakende van het molecuul 3  $Ag_2$   $O_2$ . N  $O_3$ . 2 O. Ag = N  $Ag_7$   $O_{11}$ ), maakt dit voor 1 gr. stof 0.03384 gr. "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (van den rest N  $O_5$  Ag). Aangezien nu in den tijd van drie jaren ongeveer, op een hoeveelheid van 5.7658 gr. stof is geëlimineerd 0.05 gr. zuurstof, geeft dit voor 1 gr. stof aan zuurstof 0.0086 gr.. Derhalve zouden ongeveer 12 jaar worden vereischt tot het elimineeren dezer 2 O uit het molecuul (vroeger was gevonden 13 jaren, uitgaande overigens alleen van de eerste gegevens), verondersteld altijd, dat de gemiddelde snelheid niet verandert, hetgeen evenwel alzoo niet zal zijn.

Opbrengst van peroxy-salpeterzuur zilver als funtie van den tijd. Er werd uitgegaan van een oplossing ter sterkte van 200 gr. zilvernitraat in één liter; overigens werd niet geneutraliseerd (de electrolyse van zilvernitraat vereischt dit niet). De volgende Tabel zal wel geen nadere verklaring behoeven:

r gaat
ver-
t

### Electrolyse eener waterige oplossing van azijnzuur zilver. Nieuwe reeks van proeven.

Een der factoren, die den grootsten invloed uitoefenen, is de oplosbaarheid van het lichaam, waarvan sprake is, in geval van electrolyse. Het azijnzuur zilver nu is bij gewone temperatuur betrekkelijk weinig oplosbaar, en wel ongeveer in gewicht 1 p. c. (aangegeven in volumen der oplossing). Ter contrôle hiervan, werd een hoeveelheid van 10 c. c. eener verzadigde oplossing van azijnzuur zilver (bij de temperatuur der omgeving) geplaatst in een vacuum-exsiccator; er bleef terug 0.1028 gr., dus is de oplosbaarheid ongeveer die van 10 gr. azijnzuur zilver in 1000 c. c.

of in één liter der oplossing <sup>1</sup>). De oplosbaarheid van azijnzuur zilver overtreft trouwens die van zwavelzuur zilver (zie de vorige Verhandeling); maar daaruit trekke men nog niet het besluit, dat de electrolyse gemakkelijker zal gaan in den vroeger aangeduiden zin, want behalve de oplosbaarheid zijn er nog andere invloeden, die een rol te vervullen hebben in de electrolytische reactie, en die men hier op 't oog heeft (zie vooral later).

Bij wijze van een voorloopige proef werd uitgegaan van een verzadigde oplossing van azijnzuur zilver, en de oplossing niet geneutraliseerd gedurende de electrolyse, die men twee uur aanhield achtereenvolgens. Er had zich op de anode (zijnde een betrekkelijk dunne platinadraad) hier en daar een zeer dunne laag afgezet van een zwarte stof. Men vond het wel aantrekkelijk, om met zulk een geringe hoeveelheid te werken, maar het kwam niet dadelijk op in de gedachte, draad met afzetsel te wegen. De draad werd, na te zijn gewasschen, in een (gewone) reageerbuis gedaan, water bijgevoegd en verhit. Niettegenstaande de hoeveelheid zeer gering was, vertoonden zich kleine gasbellen en dat wel vrij duidelijk. De platinadraad behield overigens de zwarte kleur, en deze boven een reageerbuisje houdende, terwijl men er eenige druppels salpeterzuur langs liet vlocien, kon worden waargenomen, dat zich vormde een bruine oplossing. Dat alles laat zich verklaren in twee woorden, om het zoo uit te drukken, de bruine kleur is namelijk afkomstig van zilverbioxyde, dat terugblijft na behandeling met water onder verhitten, terwiil daarbij van een gas vrijkomt (zoogoed als zeker zuurstof), afkomstig van het oxyazijnzuur zilver, en het azijnzuur zilver wordt opgelost; evenwel is dit alles nog te bewijzen.

Eerste Bereiding. Aldus zal worden aangegeven de eerste proef, die meer of min quantitatief werd vervolgd. Bij de electrolyse werd de oplossing geneutraliseerd (dag en nacht). De platinadraad was vooraf gewogen, en opnieuw gewogen na electrolyse, met de zwarte stof afgezet op dezen draad (deze laatste was aanvankelijk gewasschen met water, en daarna geplaatst onder een vacuum-exsiccator), in gewicht slechts bedragende 0.0035 gr.. Draad met afzetsel werd gebracht in een (gewone) reageerbuis, daarna als gewoonlijk geplaatst onder een vacuum-exsiccator, en andermaal gewogen, waarbij het gewicht bleek hetzelfde te zijn, dus 0.0035 gr. Met deze zeer geringe hoeveelheid werd gewerkt, ten einde

<sup>1)</sup> Zie Dict. Wurtz, Supplém. II, p. 11.

de omstandigheden te leeren kennen, waaronder het lichaam, waarover wordt gehandeld, zich ontleedt, en zoo mogelijk nog andere eigenschappen. Er werd eenig water aan toegevoegd, en op een waterbad verhit. De ontleding, te weten de gasontwikkeling (zoo goed als zeker zuurstof) ving reeds aan bij 26°, maar in meerdere mate bij 37°—42°. Er werd vervolgens verhit bij 60°—70° en daarna bij 70°—80°, voorzichtigheidshalve (zie vroeger de proeven met het product der electrolyse van zwavelzuur zilver). Het geheel werd toen geplaatst onder een vacuum-exsiccator, en het gewicht herleid tot 0.0034 gr.. Men meende overigens met de loupe eenige kristalletjes (van azijnzuur zilver) te kunnen onderscheiden.

Eenige voorloopige theoretische beschouwingen. Algemeene formule. Zelfs op dit oogenblik, met de weinige gegevens waarover kan worden beschikt, schijnt er geen aanleiding te zijn, om er aan te twijfelen, dat het product van electrolyse, waarvan sprake is, meer dan waarschijnlijk een structuur bezit overeenkomstig met die van het product van electrolyse van zilvernitraat en zilversulfaat  $(3 Ag_2 O_2 . NO_5 Ag$  en  $5 Ag_2 O_2 . 2 SO_7 Ag_2)$ , en bij gevolg zal hebben tot formule:

$$x \mathrel{Ag_2} O_2 . y \left[ (\mathit{CH}_3 . \mathit{CO.OAg}) . z O \right].$$

De waarden van x, y en z zijn noodwendig nog te bepalen, dat overigens lang niet gemakkelijk zal wezen, en betrekkelijk veel zwaarder dan het overeenkomstige op te lossen vraagstuk aangaande het peroxy-zwavelzuur zilver, als product der electrolyse van zwavelzuur zilver.

Betrekking, aan te nemen tusschen de vorming van peroxy-azijnzuur zilver en de welbekende reactie van Kolbe  $^1$ ) We loopen een weinig vooruit, met reeds een naam toe te kennen aan dit electrolytische lichaam, waarvan de studie nauwelijks is aangevangen, maar dit is niet wel te ontgaan, en de verbinding is genoemd peroxy-azijnzuur zilver. Er wordt dus verondersteld, dat men heeft te doen met een verbinding van  $Ag_2 O_2$  en  $CH_3 \cdot CO \cdot OAg \cdot zO$ , zooals reeds boven gezegd is. Zal men langzamerhand de opbrengst van een Bereiding kunnen doen vermeerderen, dan is het volstrekt noodig, om meer of min te dringen in het mechanisme der reactie, want langs

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zie b. v. Handb. Org. Chem. v. Beilst. Bd. I, S. 399 (1893); en tevens: J. Ch. Soc. Vol. 72 en 74, p. 352 (1898).

cen zuiver empirischen weg is dit zeer bezwaarlijk te bereiken. Nu kan naar Kolbe, de electrolytische zuurstof, onder zekere omstandigheden, zich werpen op het zout van azijnzuur en de volgende reactie te voorschijn roepen:

$$2(CH_3.CO.OH) + O = CH_3.CH_3 + 2CO_2 + H_2O$$

het vrije zuur nemende in plaats van het zout, waarvoor Kolbe in zijn classieke reactie nam een waterige oplossing van kaliumacetaat; overigens slechts te beschouwen als een voorbeeld van geheel een categorie van reacties, die meer of min overeenkomst aanbieden (tevens het geval met zouten van tweebasische koolstofhoudende zuren, enz.). Men vraagt zich af, welk is het verschil tusschen de reactie van Kolbe en diegene, welke ons hier bezig houdt. De reden hiervan zal niet zijn gelegen in het verschil in metaal, te weten zilver in plaats van kalium (of natrium, enz.), maar zal wel deze zijn, dat het oxy-azijnzuur zilver zich kan verbinden met het zilverbioxyde  $Ag_2 O_2$ , zoodat de gemakkelijk vrijkomende zuurstof verbonden kan blijven. Zonder dit zilverbioxyde, aldus kan men tenminste voor 't oogenblik aannemen, zou deze zuurstof zich evenzoo werpen op het zout, om het te ontleden in den zin als boven is aangegeven voor het zuur, dat in hoofdzaak op hetzelfde neêrkomt met betrekking tot het zout. Maar dit neemt niet weg, dat bij electrolyse van kaliumacetaat ontstaan kan van een verbinding: 1)

$$x\,K_2\,O_2\,.\,y\bigl[(\mathit{CH}_3\,.\,\mathit{CO}\,.\,\mathit{O}\,\mathit{K})\,,\,z\,O\bigr]$$

of alleen  $CH_3$ . CO. OK. zO, maar ontleed wordende onder de bestaande omstandigheden, en zuurstof gevende (afkomstig verondersteld van  $CH_3$ . CO. OK. zO), zich werpende op het kaliumacetaat, zoodat er wordt gevormd:

$$2(CH_3.CO.OK) + O + H_2O = CH_3.CH_3 + 2CO_2 + 2KOH.$$

De reactie van Kolbe (zie de volgende Verhandeling) schijnt te moeten beschouwd worden als een parallelle of secondaire reactie.

Maar, vraagt men, waarom is de opbrengst zoo beperkt. Dit is een punt voor nader onderzoek. In ieder geval volgt er uit met eenige waarschijnlijkheid, dat de mate van zuur zijn der oplossing veel meer is beperkt, dan het geval is voor de oplossing

<sup>&#</sup>x27;) Zie over  $K_2$   $O_2$  b. v. Dict. de Wurtz, art. potassium p. 1120.

bij electrolyse van zwavelzuur zilver (en deze vorderde reeds een neutraliseeren der oplossing gedurende de electrolyse, niet het geval met zilvernitraat). Hetgeen gezegd is, heeft betrekking op het systeem van evenwicht onder omstandigheden, waarin de electrolyse plaats heeft. Maar mogelijk is, en ook dit moet nog worden nagegaan, dat de grootste hoeveelheid electrolytische zuurstof wel voor een oneindig klein tijdstip, om zich zoo uit te drukken, aanvankelijk vormt oxy-azijnzuur zilver (als primaire reactie was vroeger aangenomen de vorming van oxy-salpeterzuur zilver en van oxy-zwavelzuur zilver; en zulks vóór het ontstaan van zilverbioxyde,  $Aq_2 O_2$ ), maar dat dit lichaam wordt ontleed onder vorming van aethan  $CH_3$ .  $CH_3$  en kooldioxyde  $CO_2$ , benevens Ag OHof liever  $Ag_2$  O (zie hierboven de vergelijking met K), hetwelk dan azijnzuur moet vinden ter omzetting in een zout. Terecht zou men echter de vraag kunnen stellen, waarvan dit zuur afkomstig is, en duidelijker wordt alles, als de volgende reactie als grondslag wordt aangenomen:

a. 
$$CH_3$$
.  $CO$ .  $O$   $Ag = CH_3$ .  $CO$ .  $O + Ag$   
b.  $2 \cdot (CH_3 \cdot CO \cdot O) = CH_3 \cdot CH_3 + 2 \cdot CO_2$ .

Alvorens evenwel deze quaesties te behandelen, wenschte men eerst wat meer ervaring op te doen met betrekking tot de electrolyse als zoodanig, en de opbrengst aan zwarte stof.

Tweede Bereiding. Deze had plaats onder dezelfde omstandigheden als de eerste Bereiding, alleen werd de electrolyse twee dagen aangehouden (dag en nacht), zonder echter een noemenswaardigen invloed uit te oefenen op de opbrengst, die zijnde van 0.0034 gr..

Over een verandering gebracht in de bereiding, betrekking hebbende op de wijze van neutraliseeren. Andermaal werd de vraag gesteld, welke toch wel de oorzaak zou kunnen zijn van zulk een vreemde uitkomst, en als eerste aanleiding daartoe aannemende, dat het neutraliseeren wellicht nog niet in voldoende mate geschiedt, zoo werd een wijziging in dezen zin aangebracht. Lettende op het beginsel der reactie, zou men kunnen beweren, dat de reactie moet kunnen geschieden in een oplossing die meer of min zuur is, als gevolg van een weinig vrij azijnzuur; de zwarte verbinding toch vormt zich, al is het dan ook in zeer geringe hoeveelheid,

onder de bekende gewone omstandigheden. De oplossing wordt wel gefiltreerd bij voortduring door een filtrum met koolzuur zilver, maar dit vereischt tijd, en als gevolg daarvan moet dus altijd eenig vrij zuur in oplossing wezen, waarvan men zich trouwens kan overtuigen. Daarbij komt, en hier dient op gelet te worden, dat een voldoende neutralisatie zich waarschijnlijk niet voordoet met koolzuur zilver, namelijk bij gewone temperatuur, maar alleen bij verwarming. Bij gewone temperatuur schijnt namelijk een systeem te bestaan van eyenwicht, bij aanwezigheid van koolzuur zilver, dat de aanwezigheid toelaat van een niet te veronachtzamen hoeveelheid aan vrij azijnzuur. Nu spreekt de reeds beperkte opbrengst betrekkelijk, voor een storenden invloed van de zijde van het vrije zuur, maar die als gevolg van oxydatie (zie boven) is door deze veronderstelling niet buiten gesloten. Deze laatste is in ieder geval geoorloofd, en derhalve is tevens geoorloofd, in die richting te werken. En uit het boven gezegde volgt, dat men gebruik heeft te maken van gewoon zilveroxyde Ag<sub>2</sub> O in plaats van koolzuur zilver  $CO_3$   $Ag_2$ , want onder die omstandigheden verandert het systeem van evenwicht met betrekking tot vrij azijnzuur in een systeem van evenwicht, dat van zelf de aanwezigheid van een geringere hoeveelheid van vrij azijnzuur toelaat, aangezien er geen koolzuur is (dat evenzoo de rol vervult van een zuur, al is het dan ook in een minder sterke mate). Zelfs uitgaande van een mengsel van koolzuur zilver en zilveroxyde, maar voor het grootste gedeelte bestaande uit zilveroxyde (Ag, O), zal dit laatste verreweg de hoofdrol vervullen, en zal vrij azijnzuur slechts in geringe hoeveelheid optreden. De eigenschap van zilveroxyde  $(Ag_2 O)$ , om een weinig oplosbaar te zijn in water, al is dit dan ook in zeer beperkte mate, maakt, dat vrij azijnzuur genoegzaam afwezig is, of men zou dit ten minste daarheen kunnen richten; en dit te meer, omdat dit oxyde een betrekkelijk sterke basis is, roodlakmoes blauw kleurende. Ook is deze basis sterk genoeg, om zich te kunnen verbinden met kooldioxyde ( $CO_2$ ), dat meer of min een bevestiging insluit van hetgeen boven is gezegd, te weten, dat zilveroxyde (Ag, O) het systeem van evenwicht in dien zin zou kunnen doen veranderen, dat er geen vrij azijnzuur meer aanwezig is, of beter gezegd, zoo niet volkomen afwezig, ten minste bijkans geheel niet voorhanden. Men moet namelijk ook in aanmerking nemen, dat er (theoretisch gesproken) dissociatie plaats heeft in de oplossing van azijnzuur zilver, zoodat de oplossing te gelijkertijd zeer weinig zuur en alkalisch zou kunnen zijn (ook in geval wordt verondersteld, dat zeer weinig zilveroxyde Ago O in overmaat aanwezig is). Tevens dient in 't oog te worden gehouden, dat er sprake zou kunnen zijn van een geoxydeerd worden van azijnzuur zilver (het zij, dat hiervan een deel wordt geoxydeerd, en dat de oxydatie slechts ten deele plaats heeft), en zulks niet in den zin reeds boven aangegeven (namelijk niet met vorming van  $CH_3$ .  $CH_3$  en  $CO_2$ ), maar in dier voege, dat er een zilverzout ontstaat van een andere verbinding, afgeleid van azijnzuur, en wel door oxydatie. Aan complicatie kan dus wel geen gebrek zijn, en daarop dient te worden gelet, en in de eerste plaats moet men de verschillende ontledingsproducten der stof analyseeren, waarvan sprake is, wil men geen wellicht valsche gevolgtrekkingen maken, door de verschillende gevallen, die zich kunnen voordoen.

Bereiding van gewoon zilveroxyde  $(Ag_2 O)$ . De wijze van bereiding scheen niet onverschillig te zijn. Het oxyde nu werd gemaakt door verhitten van koolzuur zilver  $(C O_3 Ag_2)$ , ten einde het zoo zuiver mogelijk te hebben, namelijk vrij van eenige andere basis, en vooral vrij van eenig ander zuur dan dat van kooldioxyde, ten einde zooveel mogelijk complicatie te ontgaan. Kooldioxyde kan als koolzuur zilver zonder bezwaar aanwezig zijn, tenzij in overwegende hoeveelheid (overigens alleen door ondervinding te leeren kennen).

Voor de bereiding van zilveroxyde (Ag, O) werd gebruik gemaakt van denzelfden toestel 1) als vroeger aangewend bij de proeven over de ontledings-snelheid en wijze van ontleding van het zwarte product van electrolyse van salpeterzuur en van zwavelzuur zilver. Evenzoo werd verhit in een langzamen stroom van droge lucht; maar de verschillende buizen waren niet gevuld met calciumchloride enz., behalve de eerste V-buis, die zwavelzuur bevatte. Bij de eerste bereidingen werd gebruik gemaakt van barytwater, en dat wel, om het begin en tevens het einde der reactie te leeren kennen (het barytwater bevond zich in een klein V-buisje, op zijne beurt verbonden met een dusdanig buisje met water, om het kooldioxyde der lucht te weren). Later behoefde men geen gebruik meer te maken van barytwater, wijl toen de omstandigheden, waaronder moet worden gewerkt, genoegzaam bekend waren. De bereiding gaf aanleiding tot eenige opmerkingen betreffende de ontleding van koolzuur zilver. In de eerste plaats verdient vermelding, dat de dissociatie reeds begint bij een veel lagere temperatuur dan overeenkomt met hetgeen daaromtrent staat

<sup>&#</sup>x27;) Zie de voorgaande Verhandelingen in de Verhand. d. K. Akad. v. W.

opgeteekend, zijnde deze ongeveer 130°, en wellicht nog een weinig lager. Bij een der bereidingen liet men de temperatuur langzaam stijgen en wel tot ongeveer 200°, steunende op eenige gegevens in de litteratuur; en, toen de ontleding verre was van volkomen, zag men er geen bezwaar in, tot 210° te gaan als maximum (altijd, als gezegd, in een langzamen stroom van droge lucht). Men was niet weinig verbaasd, van ongeveer het derde gedeelte van het zilveroxyde  $(Ay_0, O)$  herleid te zien tot zilver. Het is waar, de ontleding had vele dagen aangehouden, toch was zulk een uitkomst geheel onverwacht, vooral met het oog op het zilveroxyde  $(Ag_2 O)$ , afgeleid van het bioxyde  $(Ag_2 O_2)$ , in vroegere Verhandelingen medegedeeld. Het is duidelijk, dat voortaan de temperatuur zoo ongeveer werd gehouden op die van 180°-190°, onder welke omstandigheden de ontleding, zij dit van ongeveer 10 gr. aan koolzuur zilver, vele dagen eischt; en dan nog bevat het product koolzuur zilver, en wel in noemenswaardige hoeveelheid.

Bereiding N°. 3. Na deze uitwijking keert men terug tot het onderwerp, dat in de eerste plaats aan de orde is, te weten de bereiding der zwarte stof door electrolyse van azijnzuur zilver; voortaan met gebruik van zilveroxyde (Aq<sub>2</sub>O) in plaats van koolzuur zilver, zooals bij de vorige proeven het geval was (trouwens daarvan toch nog een deel uitmakende; zie de bereiding van zilveroxyde). Voordat de electrolyse werd aangevangen der oplossing van azijnzuur zilver, gaf deze een duidelijk alcalische reactie met roodlakmoespapier (daar de toestel reeds vele uren in werking was geweest vóór de electrolyse). En na electrolyse, vertoonde de oplossing te gelijkertijd een zwak zure en alcalische reactie, zoowel nabij de anode als bij de kathode. Het zwarte afzetsel, alhoewel dit bijzonder weinig was, werd gewasschen, zoomede de platinadraad met het daaraan hangende afzetsel, toen gedroogd, als naar gewoonte in een vacuum-exsiccator, en gewogen. De opbrengst was die van 0.0092 gr. (bij het wasschen was natuurlijk iets verloren gegaan), zoodat de verandering in de bereiding is te beschouwen als te zijn betrekkelijk een vooruitgang.

Verandering gebracht in de wijze van bereiding. Aangezien een gedeelte van de zwarte stof, afgezet, verloren gaat door gebrek aan

<sup>&#</sup>x27;) Zie b. v. Dict. de Wurtz, art. urgent p. 372, Supplém. I, 201, Supplém. II, 364.

contact met de anode (slechts dat gedeelte der zwarte stof, dat hetzij indirect hetzij direct met den platinadraad in contact is, fungeert als anode), als gevolg van een ontleed worden langzamerhand onder den invloed van vrij zuur, ontstaan door de electrolyse, trachtte men daarin verbetering te brengen. En wel aldus, dat, in contact met den platinadraad (zijnde de anode) werd geplaatst een klein platinaplaatje, om van de zwarte stof op te nemen, die door dit platina op directe wijze verbonden kan wezen met de anode. De opbrengst viel evenwel niet mede, daar deze was 0.0045 gr.. Bij gevolg moest men terugkeeren tot een platinadraad als zoodanig voor anode, maar b.v. deze wijziging aanbrengen, van de proef langer aan te houden dan twee dagen, zooals trouwens het geval was met Bereiding N°. 4, waarvan boven sprake is.

Bereiding  $N^{\circ}$ . 5. De proef werd thans drie dagen voortgezet (namelijk als vroeger, dag en nacht). Tevens werd de hoeveelheid zilveroxyde  $(Ag_2O)$  langzamerhand meer, daar de nieuwe hoeveelheid toegevoegd, blijkbaar die te boven ging bij de vorige Bereiding ontleed. De opbrengst bedroeg thans 0.011 gr., namelijk de hoeveelheid, die zich bevond op het horologeglas (na wasschen daarop gedaan); en overgebracht in een (gewoon) reageerbuisje (na vooraf te zijn gedroogd), was de hoeveelheid zwarte stof herleid tot 0.008 gr.. Bij 't wasschen gaat noodwendig ook wat verloren.

Over een verandering in de Bereiding. De weg gevolgd tot dusverre werd alzoo gewijzigd, dat de oplossing na filtratie (door zilveroxyde, vermengd met eenig koolzuur zilver) werd geleid nabij de anode, waar een kleine inrichting was geplaatst, bestaande uit twee kleine trechters in de vlam aaneengesmolten, en gezet in het kleine glazen reservoir (waarin de anode uitkomt, zie vroegere Verhandelingen); het doel hiervan was, om van de geneutraliseerde oplossing te doen komen zoo dicht mogelijk bij de anode, teneinde den invloed van het zuur, dat vrij is geworden als gevolg der electrolyse (en de vorming der zwarte stof) beter op te heffen. De uitkomst was evenwel van negatieven aard, daar de opbrengst in Bereiding N°. 6 de hoeveelheid van 0.005 gr. niet te boven ging, en wat erger is, bij de anode bevond zich azijnzuur zilver in kristallen, daarin zijn verklaring vindende, dat de oplossing aanvankelijk verzadigd was, en de diffusie meer beperkt (overigens is duidelijk, dat het trechtertje, het dichst geplaatst bij den bodem van het glazen reservoir, een zekere ruimte overliet). De zwarte stof onder deze omstandigheden gemaakt, werd als verloren beschouwd.

Bereidingen  $N^{\circ}$ . 7,  $N^{\circ}$ . 8 en  $N^{\circ}$ . 9. Men volgde denzelfden weg als in Bereiding  $N^{\circ}$ . 5, wat aangaat de inrichting der proef, alleen liet men den tijd veranderen, maar bediende zich overigens evenzoo van een meer of min verzadigde oplossing (vóór de proef was een geringe overmaat aan azijnzuur zilver in kristallen in de oplossing aanwezig).

Ten einde zich eenig denkbeeld te vormen van de betrekkelijke hoeveelheid aan afzetsel op den platinadraad en het glazen reservoir, nemen we Bereiding N°. 7, waar van de 0.013 gr. zwarte stof zich bevond 0.007 gr. op den draad en 0.0043 gr. in het glazen schaaltje, of liever horologeglas (na wasschen); overgebracht in een reageerbuisje, werd de hoeveelheid herleid tot 0.0094 gr. (zie, een weinig verder, de Tabel).

In Bereiding N°. 8 was de platinadraad (die als anode dienst doet) gedeeltelijk gebroken, vandaar waarschijnlijk de geringe opbrengst.

Over een nieuwe wijziging in de bereiding. Alhoewel schijnbaar van weinig beteekenis, is deze toch van eenig belang, zooals kan blijken uit de cijfers (zie een weinig later). Er werd alleen maar genomen een glazen schaaltje van geringere afmeting, dat aanleiding zou kunnen geven tot meer diffusie, met betrekking tot het vrije zuur, waarop het wel vooral aankomt. Ook vermeerderde langzamerhand de hoeveelheid zilveroxyde ( $Ay_2$  O), waarop reeds werd gewezen. Er is hier sprake van de Bereidingen N°. 10, N°. 11 en N°. 12.

Voorloopige en gedeeltelijke analyse. Aangezien het onmogelijk is, om zich een voldoende hoeveelheid der verbinding te verschaffen met een en dezelfde Bereiding, was men wel genoodzaakt, de methode te volgen van de hoeveelheden stof van verschillende Bereidingen bij elkander te doen, en dus in een en hetzelfde reageerbuisje. Bijgevolg werd telkenmale gewogen vóór en na het inbrengen eener nieuwe hoeveelheid der verbinding, ook met 't oog op een mogelijk gedeeltelijke ontleding (gepaard gaande met verlies aan "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" van het oxy-azijnzuur zilver, dat geacht wordt te ontstaan). De volgende Tabel geeft daarvan een overzicht, terwijl is opgegeven onder:

- a. het nummer der Bereiding;
- b. het aantal dagen (dag en nacht) der electrolyse;

- c. de opbrengst aan zwarte stof op het horologeglas (de stof, daarop komende, was dan gewasschen, ten minste gedeeltelijk). De platinadraad met afzetsel wordt mede gewogen (het gewicht van den draad is namelijk bekend).
- d. het totale gewicht vóór het inbrengen eener nieuwe hoeveelheid stof in het buisje;
- e. de vermeerdering in gewicht telken male na het inbrengen eener nieuwe hoeveelheid in het buisje;
- f. het totale gewicht van zwarte stof (zonder inbegrip der vrijgekomen zuurstof), dus op 't oogenblik na het inbrengen eener nieuwe hoeveelheid in het reageerbuisje;
- g. het verlies in gewicht bij het staan, als gevolg der vrijgekomen zuurstof (zie verschil tusschen d. en f.).

Nog zij medegedeeld, dat de buis, en deze met de stof, vóór iedere weging was geplaatst in een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur zonder of met natrium); en dat de noodige tijd werd gelaten aan de buis, om in evenwicht te komen met de vochtige atmosfeer, vóór de eigentlijke weging. Alle bereidingen geschiedden overigens met zilveroxyde  $(Ag_2 \ O)$ , in plaats van koolzuur zilver (gelijk vroeger plaats had met de electrolyse van zwavelzuur zilver).

Tabel, betreffende de hoeveelheid aan product achtereenvolgens gevormd in de volgende bereidingen, enz.

a	ь	c	d	e	,f	.9
N°. 5   , 7   , 8   , 9   , 10   , 11   , 12	3 2 6 3 3 3	0.011 gr. 0.013 0.0033 0.0111 0.0241 0.0383 0.0327	$\begin{array}{c} -\\ 0.008 \text{ gr.} \\ 0.0173 \\ 0.0195 \\ 0.0278 \\ 0.0487 \\ 0.083 \end{array}$		0.008 gr. 0.0174 0.0195 0.0278 0.0488 0.083 0.1128	0.0001 gr.

Bij gevolg had men ter beschikking een hoeveelheid van 0.1128 gr., waarbij dan nog is te voegen 2 × 0.0001 gr., zal men de oorspronkelijke hoeveelheid hebben, dus met inbegrip van de zuurstof die geëlimineerd is (zijnde de vrucht van een arbeid van ongeveer 43 dagen, dag en nacht, alles mede gerekend). De reageerbuis, die dus werd geacht 0.1128 gr. + 0.0002 gr. aan zwarte stof te bevatten, waarbij water gevoegd, werd geplaatst in een bekerglas met water, (de reageerbuis voorzien van een glazen dop; het geheel van boven voor stof gevrijwaard door een papieren kapje) en langzamerhand verhit bij een hoogere temperatuur. Reeds bij 32° (en al lager) vertoonden zich gasbellen. Den eersten dag werd verhit tot 60°-70°, terwijl nog gas vrij kwam, en verwarmd werd tot zich geen gas meer voordeed en nog langer; zekerheidshalve werd den volgenden dag daarenboven verhit bij 70°-80°. De buis werd daarna geplaatst in een vacuum-exsiccator (dezelfde weg werd gevolgd als bij analyse van het product der electrolyse van zwavelzuur zilver). Er bleef terug 0.108 gr., derhalve van 0.113 gr. der oorspronkelijke stof (zie boven); en bijgevolg heeft men een verschil van 0.005 gr. (zij dit van 4.4 proc.), zijnde dit het verlies in gewicht, hoogstwaarschijnlijk door eliminatie van zuurstof van het oxy-azijnzuur zilver.

Bij het terugblijvende werd 3 c. c. water gedaan, en dit achtereenvolgens telken male, met het doel, het oplosbare zilverzout er uit te trekken; later decanteerende, en teruglatende in de reageerbuis het zilverbioxyde  $(Ag_2 O_2)$ . De gedecanteerde oplossing werd telkenmale gedaan in een glazen schaaltje, dit geplaatst onder een vacuum-exsiccator en gewogen, achtereenvolgens gevende:

aantal dagen	gewicht	
voor het uittrekken	telkenmale	totaal gewicht.
2	0.0176 gr.	0.0176 gr.
2	0.0051	0.0227
2	0.0006	0.0233
6	0.0003	0.0236
7	0.0003	0.0239.

Na ten slotte geplaatst geweest te zijn onder een vacuum-exsicator met zwavelzuur en *natrium*, werd dit herleid tot  $0.0236 \,\mathrm{gr.}$ . In het reageerbuisje (geplaatst onder een exsiccator met zwavelzuur en natrium) bleef  $0.0851 \,\mathrm{gr.}$  zilverbioxyde, dat maakt met de uitgetrokken hoeveelheid:  $0.0851 \,\mathrm{gr.} + 0.0236 \,\mathrm{gr.} = 0.1087 \,\mathrm{gr.}$ , zijnde in den aanvang  $0.108 \,\mathrm{gr.}$  (op gelijke wijze behandeld); zie

vroeger. Er werd een weinig zilverbioxyde medegevoerd, maar de hoeveelheid stof liet niet toe, om te filtreeren. Ook werd de analyse alleen verricht, ten einde zich eenig denkbeeld te vormen met betrekking tot de samenstelling. En in de eerste plaats blijft nog te doen over, het zilverzout te identifiëeren, en aan te toonen, of er geen gedeeltelijke of geheele (gedeeltelijke) oxydatie intreedt van azijnzuur zilver, en omzetting dientengevolge in een ander zilverzout; de beperkte hoeveelheid toch liet een verder strekkende studie niet toe. De oplossing, die aan electrolyse was onderworpen, gaf, bij verdampen van een deel, kristallen van azijnzuur zilver, die vrij schijnen te zijn van een ander zout; zoodat, indien er oxydatie plaats heeft, dit waarschijnlijk intreedt tijdens de analyse. Maar voor 't oogenblik komt het niet waarschijnlijk voor, dat oxydatie optreedt in noemenswaardige mate (tevens met 't oog op de oplosbaarheid van het zilverzout; zie boven).

Over eenige eigenschappen van peroxy-azijnzuur zilver (aangenomen, dat het lichaam waarvan sprake is, zulks is). In 't algemeen zijn de eigenschappen dezelfde als die van peroxy-salpeterzuur en peroxy-zwavelzuur zilver; al dadelijk, wat de kleur betreft, die trouwens meer is naar de zwarte tint, terwijl zich geen glans vertoont. Het is nog niet mogelijk, zich uit te laten over den al of niet amorphen of kristallijnen toestand (onder den microscoop). De wijze, waarop dit lichaam zich verhoudt tegenover water, is in hoofdzaak dezelfde, en het hoofdfeit is ook hier, dat er zilverbioxyde ( $Ag_2O_2$ ) onopgelost terugblijft, terwijl er een zilverzout in oplossing treedt, met vrijkomen van een gas, dat verondersteld wordt zuurstof te zijn (trouwens nog te bewijzen). Bij verhitten in de open vlam op platinablik, heeft de ontleding tevens eensklaps plaats.

Samenstelling en structuur. In ieder geval is het lichaam, waarvan sprake is, te beschouwen als een verbinding van zilverbioxyde  $(Ag_2 O_2)$  met een zilverzout van een koolstof houdend oxy-zuur, en zeer waarschijnlijk van oxy-azijnzuur. Men heeft overigens de waarde te bepalen der coëfficienten x, y en z in de formule:

$$x\,Ag_2\,O_2\,.\,y\bigl[(\mathit{CH}_3\,.\,\mathit{CO}\,.\,\dot{O}\mathit{Ag})\,.\,z\,O\bigr],$$

dat niet weinig bezwaar zal ondervinden, lettende op de geringe hoeveelheid stof, waarover vooralsnog is te beschikken, en niet te vergeten den graad van zuiverheid; maar er bestaat kans, er in te slagen, de opbrengst langzamerhand te zien vermeerderen, noodig voor een genoegzaam nauwkeurige analyse. De zuiverheid is ook daarvan ten deele afhankelijk, als in 't algemeen de stof minder verdeeld is, wanneer de opbrengst (in de eenheid van tijd) grooter is.

#### OVERZICHT.

De uitkomsten der electrolyse van zwavelzuur zilver geven een vervolg op de voorgaande Verhandeling; daarentegen is de electrolyse van azijnzuur zilver geheel nieuw, en is dus de eersteling eener reeks van proeven met koolsto fhoudende zuren in dezen zin. In 't kort zijn de uitkomsten van beiden in het volgende teruggegeven, ten einde deze des te beter te leeren kennen.

- 1°. In den aanvang zijn de omstandigheden nagegaan, die invloed zouden kunnen hebben op de opbrengst, en, wat betrekkelijk van meer beteekenis is, op de hoedanigheid (zuiverheid) van het zwarte product bij electrolyse van zwavelzuur zilver. Ook is er sprake van veranderingen, die zijn aangebracht (zie onder 3.), en mogelijk ook aan te brengen zijn in de wijze van bereiding, en tevens sprake van een nieuw beginsel <sup>2</sup>).
- 2°. Een vervolg is gegeven der uitkomsten van eenige vroegere bereidingen <sup>3</sup>). En dan volgen uitkomsten van quantitatieve analysen <sup>4</sup>), terwijl eenige wijzigingen zijn medegedeeld, die werden aangebracht; en tevens de uitkomst van eenige proeven in verband met de analyse <sup>5</sup>) (b.v. de behandeling van het zwarte lichaam met water bij gewone temperatuur).
- 3°. De verandering 6) ingevoerd bij de bereiding der zwarte stof door electrolyse, bestaat vooral in het toevoegen van een tweede filtrum, ditmaal met zwavelzuur zilver, met het doel, om de concentratie der oplossing meer of min constant te houden (het eerste filtrum bevat koolzuur zilver, zie de vorige Verhandeling, ten einde het zuur te neutraliseeren dat vrij is gekomen, als gevolg der electrolyse, nabij de anode, vanwaar de oplossing wordt opgevoerd door een schroef van Archimedes, om nabij te kathode terug te vloeien, na dus thans twee filtra te zijn doorgegaan). Deze wijziging zou den tijd voor de bereiding in zeker opzicht onbepaald kunnen doen zijn, namelijk, ingeval de zelfontleding (overigens in bijzijn

<sup>1)</sup> Zie deze Verhandeling pag. 3—9; 2) l. c. pag. 8; 3) l. c. pag. 9; 4) l. c. pag. 12; 5) l. c. pag. 11; 7) l. c. pag. 15.

van een weinig vrij zuur) zich daar niet tegen verzet, indien namelijk de hoeveelheid electrolytische zuurstof de zwarte stof (der electrolyse) in voldoende mate kan te gemoet komen in het verlies aan zuurstof <sup>1</sup>) (de zwarte stof fungeert namelijk als *anode*, als gevolg der geleidbaarheid voor electriciteit); altijd wel te verstaan bij een werken onder de gegeven omstandigheden.

- 4°. Eenige eigenschappen zijn medegedeeld van peroxy-zwavelzuur zilver <sup>2</sup>), van de wijze van ontstaan <sup>3</sup>), en die van te worden ontleed <sup>4</sup>). De vraag is opgeworpen, welke der twee *resten* waarschijnlijk het eerst ontstaat, het zilverbioxyde of het oxy-zwavelzuur zilver <sup>5</sup>).
- 5°. Er werd een vergelijking gemaakt tusschen het oxy-zwavelzuur 2  $SO_7$   $H_2 = S_2$   $O_{14}$   $H_4$  (beschouwd deel uit te maken van het peroxy-zwavelzuur zilver als zilverzout, zij dit is 5  $Ag_2$   $O_2$ . 2  $SO_7$   $Ag_2$ ) en het overzwavelzuur <sup>6</sup>)  $S_2$   $O_8$   $H_2$ . Daarbij is tevens opgenomen het product van reactie van overzwavelzuur en geoxydeerd water <sup>7</sup>).
- 6°. Ter sprake werd gebracht een andere structuurformule voor het oxy-zwavelzuur <sup>8</sup>), die overigens niet aanbevelenswaardig schijnt te wezen.
- 7°. Een enkel woord is gezegd over zilverbioxyde, peroxy-salpeterzuur zilver, en peroxy-zwavelzuur zilver als oxydatie-middelen <sup>9</sup>), en over de afscheiding der zuren van oxy-salpeterzuur en oxy-zwavelzuur zilver <sup>10</sup>).
- 8°. Eenige gegevens zijn vermeld betrekking hebbende op de zelfontledings-snelheid van peroxy-zwavelzuur zilver <sup>11</sup>).
- 9°. Daarenboven zijn hier bijgevoegd eenige gegevens betreffende de snelheid der zelfontleding van *peroxy-salpeterzuur zilver* <sup>12</sup>), wijl men thans kan beschikken over een periode van *drie* jaar; tevens ter vergelijking met peroxy-zwavelzuur zilver. En zoo mede eenige gegevens met betrekking tot de opbrengst van dit lichaam <sup>13</sup>).
- 10°. Er wordt mededeeling gedaan van een contrôle-proef met 't oog op de quantitatieve bepaling van *zilvernitraat* <sup>14</sup>).
- 11°. Uit een meer algemeen oogpunt werd behandeld de vorming van een zilverzout van een oxy-zuur, namelijk in verbinding met zilverbioxyde <sup>15</sup>).
  - 12°. Er werd een begin gemaakt met de studie der electrolyse

<sup>&</sup>quot;) Zie b.v. Bereiding N°. 29, pag. 16; ") l. c. pag. 18; ") l. c. pag. 19; ") l. c. pag. 19; ") l. c. pag. 20; ") l. c. pag. 21; 7) l. c. pag. 22; ") l. c. pag. 23; "1 l. c. pag. 25; 10) l. c. pag. 25; 11) l. c. pag. 26; 12) l. c. pag. 28; 13) l. c. pag. 29; 14) l. c. pag. 26; 15) l. c. pag. 27.

van azijnzuur zilver  $^1$ ) ( $CH_3$ . CO. O Ag). Evenzoo zet zich aan de anode af van een zwart gekleurd lichaain, maar in zeer geringe hoeveelheid, vooral, wanneer wordt gewerkt onder gewone omstandigheden. Door gebruik te maken van zilveroxyde ( $Ag_2$  O) in plaats van koolzuur zilver, is de opbrengst betrekkelijk beter. De eigenschappen schijnen vrijwel overeen te komen met die van peroxy-salpeterzuur zilver en peroxy-zwavelzuur zilver, en alhoewel de vereischte analytische gegevens van quantitatieven aard nog niet voorhanden zijn (azijnzuur zilver zou, ook ten deele, kunnen omgezet worden in een zout van een andere verbinding, afgeleid van azijnzuur)  $^2$ ), zoo stelt men zich toch voor, dat hier een lichaam optreedt terug te brengen tot de formule:

$$x \mathrel{Ag_2} O_2. \; y \; \big[ (\mathit{CH}_3. \; \mathit{CO.} \; O \; \mathit{Ag}). \; z \; O \big],$$

welk lichaam niet onwaarschijnlijk ten deele den sleutel vormt tot de classieke reactie van Kolbe, betreffende de electrolyse b.v. van een waterige oplossing van kalium*acetaat*, en andere meer of min overeenkomstige verbindingen; en ook dit geeft aan deze studie een hoogere beteekenis.

13°. De ontleding van koolzuur zilver, als bron voor zilveroxyde, gaf aanleiding tot eenige opmerkingen dienaangaande <sup>3</sup>).

In de volgende Verhandeling zal in hoofdzaak de studie der electrolyse van azijnzuur zilver meer in bijzonderheden worden nagegaan. Men ontveinst zich evenwel niet de bezwaren, welke nog zijn te overwinnen, en die verre overtreffen de bezwaren verbonden aan de studie der verbinding electrolytisch verkregen met zwavelzuur zilver, en reeds deze zijn niet gering te achten.

Utrecht, 24 Juni 1899.

(1 September 1899).

 $<sup>^{\</sup>mbox{\tiny 1}})$  1, c. pag. 29;  $^{\mbox{\tiny 2}})$  1, c. pag. 41;  $^{\mbox{\tiny 3}})$  1, c. pag. 35.





# On certain Series of Sections of the Regular Four-dimensional Hypersolids,

BY

#### ALICIA BOOLE STOTT.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

DEEL VII. N°. 3.

(With 22 figures and 14 diagrams.)

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
Februari 1900.



# On certain Series of Sections of the Regular Four-dimensional Hypersolids,

BY

#### ALICIA BOOLE STOTT.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

DEEL VII. N°. 3.

(With 22 figures and 14 diagrams.)

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1900.

### On certain Series of Sections of the Regular Four-dimensional Hypersolids.

BY

#### ALICIA BOOLE STOTT.

1. In making series of sections of the regular four-dimensional figures by the method given in this paper it is only necessary to know the number of solids meeting at each vertex. The total number in each figure can be found by counting the number of solids cut in the sections.

Taking the figures bounded by tetrahedra it is evident that a section by a space cutting the edges meeting in a vertex at equal distances from that vertex will give an equilateral triangular section of each tetrahedron. Hence the complete section will be a three-dimensional regular figure bounded by equilateral triangles.

There are only three such figures, the tetrahedron, the octahedron and the icosahedron; so there will be no other four-dimensional figure bounded by tetrahedra except those which have 4, 8 or 20 at each vertex.

If groups of tetrahedra arranged so that there are 4, 8 or 20 round a point be cut by parallel spaces close enough together to pass at least once through each edge, then the number of tetrahedra cut in the three groups respectively will be 5, 16 or 600.

Next taking cubes. The section of a cube by a space cutting the edges meeting at a vertex at equal distances from that vertex is an equilateral triangle. So there will be no other figure bounded by cubes except those having 4, 8 or 20 at each vertex. But 8

cubes exactly fill three-dimensional space and cannot therefore form a four-dimensional angle. Hence there cannot be a figure whose angles are formed by eight cubes. Still less can there be one whose angles are made by 20. Similar reasoning applies to the dodecahedron; as with the cubes, there is only room round a point for four. Now the figure corresponding to the first case is the 8-cell, that corresponding to the second is the 120-cell.

Taking an octahedron. A section by a space cutting the edges meeting at a vertex equally, is a square, and, as a cube is the only regular three-dimensional figure bounded by squares, there will only be one regular figure bounded by octahedra and that will have six at each vertex. This is the 24-cell.

In this manner we meet successively all the regular cells of four-dimensional space.

2. In making a series of sections of a regular four-dimensional figure by three-dimensional spaces  $S_1^3$ ,  $S_2^3$ , etc. parallel to a bounding solid Z, that solid itself may be considered the first element of the series. If Z be in a space  $S^3$ , it is the only part of the figure in that space, but its faces are the surfaces of contact of it with other bounding solids. So that in building up the solids of the figure about Z in their position in four-dimensional space, if such a thing were possible, there would be one on each face. In some cases there are also one or more on each edge and one or more on each vertex. Whether this be so or not, can be determined by means of the number of cells meeting at each vertex in the particular figure under consideration. The solids on the faces of Z may be supposed to turn about those faces until they lie wholly in S<sup>3</sup> and if there be any on the edges and vertices they may be supposed to turn about those edges and vertices until they too lie in S<sup>3</sup>. We represent in fig. 1 the result of such an operation on the 8-cell. The cube HA is the solid originally in the space  $S^3$ ; NA has been turned about its surface of contact with HA, namely the square CA, into  $S^3$ . The cubes PA and SA have been turned about the squares GA and EA respectively into the same space  $S^3$ .

The result of this is that the square LA, which is common to the two cubes NA and PA, has assumed two positions in  $S^3$ . It is e. g. horizontal in PA and vertical in NA.

Similarly MA and OA each appear in two positions in  $S^3$ .

If the 8-cell were cut by a space  $S_4^3$  parallel to  $S^3$  and passing through some point of the edge A K, each of the cubes N A, P A, S A would be cut by a plane parallel to its surface of contact with H A. The positions of these planes in the cubes could easily be determined after they have been brought into the space  $S^3$ . For instance, if  $S_4^3$  bisects A K, the sections of N A, P A and S A will be squares parallel to C A, G A and E A through the midpoint of A K. Similarly there will be square sections of the three cubes at H and the complete section is a cube. Thus there will be three cubes in this series:  $1^\circ$  the cube H A,  $2^\circ$  a cube bounded by the sectional planes parallel to the faces of H A and  $3^\circ$  a cube bounded by the squares P K, N K, S K and the corresponding faces of the cubes about H. This last cube is itself a solid of the 8-cell namely that opposite to H A  $^1$ ).

3. Definition 1. — Let a point at a distance n times AB from A on the line AB be the point  $A_nB$  or  $B_{1-n}A$ .

Definition 2. — Let pn be the projection, by a line parallel to the base on to the perpendicular of an equilateral triangle, of a length on the side equal to n times the side  $(p = \frac{1}{2} 1/\bar{3})$ .

#### The 16-cell.

4. Let ABCD, a tetrahedron in  $S^3$ , be one of the bounding solids of a 16-cell.

In this figure there are 8 solids at each vertex, a condition that will be satisfied if a tetrahedron be put on to each face of ABCD, one to each edge and one to each vertex. Let the vertices of those on ABC, BCD, CDA, DBA be D', A', B', C' respectively (fig. 2). Then those on the edges will be ABC'D', BCD'A', C'DA'B', DAB'C', ACBD', BDA'C'. Four of the eight tetrahedra at A are represented in fig. 2.

5. If the 16-cell be cut by a space  $S_4^3$  parallel to  $S^3$  and passing through the point  $A_1D'$ , the tetrahedron ABCD' will

<sup>1)</sup> This way of dealing with the 8-cell is given in the "Scientific Romances", No. 1, "What is the fourth Dimension?" by C. H. Hinton, published by Swan, Sonnenschein & Co, London, 1884, and the subsequent book of the same author: "The New Era of Thought" London, 1888. Also in considering the 600-cell I received some valuable suggestions from Mr. H. W. Curjel.

be cut by a plane passing through that point and parallel to ABC; hence its section will be an equilateral triangle with a side equal to  $\frac{3}{4}AD'$ . In fig. 2 its vertices  $A_{\frac{1}{4}}D'$ ,  $B_{\frac{1}{4}}D'$ ,  $C_{\frac{1}{4}}D'$  are indicated as a, b, c. Similarly the sections of  $B_{\frac{1}{4}}CDA'$ , CDAB', DABC' are equilateral triangles with a side equal to  $\frac{1}{4}AD'$ . Their vertices are the points  $(B_{\frac{1}{4}}A', C_{\frac{1}{4}}A', D_{\frac{1}{4}}A')$ ,  $(C_{\frac{1}{4}}B', D_{\frac{1}{4}}B', A_{\frac{1}{4}}B')$ ,  $(D_{\frac{1}{4}}C', A_{\frac{1}{4}}C', B_{\frac{1}{4}}C')$ .

It has been shewn by means of the tetrahedron ABCD' that  $S_4^3$  passes through the points  $A_{\frac{1}{4}}D'$ ,  $C_{\frac{1}{4}}D'$ , and by the tetrahedron ACDB' that it passes through the points  $A_{\frac{1}{4}}B'$ ,  $C_{\frac{1}{4}}B'$ . But the edges AD', CD' are common to ABCD' and ACB'D' and the edges AB', CB' are common to ACDB' and ACB'D'. Hence we have four points on ACB'D' through which  $S_4^3$  passes, giving as section a rectangle with sides  $\frac{1}{4}$  and  $\frac{3}{4}$  of AD' indicated in fig. 2 by acde.

There are also rectangular sections of the tetrahedra on the other edges of ABCD.

Again AD', AB', AC' are edges of the tetrahedron AB'C'D' and it has been shewn that  $S_4^3$  cuts them in the points  $A_1D'$ ,  $A_1B'$ ,  $A_1C'$ , giving as section of this tetrahedron an equilateral triangle with side equal to  $\frac{1}{4}AD'$ . Similarly the section (fig. 3) of each of the tetrahedra on the vertices B, C, and D will be an equilateral triangle with sides equal to  $\frac{1}{4}AD'$ .

In figure 2 are also indicated the sections of the 16-cell by spaces  $S_2^3$ ,  $S_3^3$  parallel  $S^3$  and cutting AD' in the points  $A_1D'$ ,  $A_3D'$ . The shapes are shewn in the figures 4 and 5.

A space  $S_4^3$  parallel to  $S_4^3$  and passing through  $D_4^\prime$  would also pass through  $A_4^\prime$   $B_4^\prime$  and  $B_4^\prime$  and  $B_4^\prime$  giving as the last shape of the series a tetrahedron equal to  $A_4^\prime$   $B_4^\prime$  oppositely placed, this being the bounding tetrahedron of the 16-cell opposite to  $A_4^\prime$   $B_4^\prime$   $C_4^\prime$   $D_4^\prime$ .

#### The 24-cell.

6. Let ABCDEF (fig. 6), an octahedron in a space  $S^3$ , be one of the bounding solids of a 24-cell. In this figure there are 6 solids at each vertex, a condition that will be satisfied if one be

put on to each face and one to each vertex of ABCDEF. By an inspection of figure 6 it is clear that

In the same manner the octahedron

on 
$$A$$
 is  $A$  ( $A$   $B$ ) ( $A$   $C$ ) ( $A$   $E$ ) ( $A$   $F$ )  $A'$ , , ,  $B$  ,,  $B$  ( $A$   $B$ ) ( $B$   $C$ ) ( $D$   $B$ ) ( $B$   $F$ )  $B'$ , , ,  $C$  ,,  $C$  ( $A$   $C$ ) ( $B$   $C$ ) ( $C$   $D$ ) ( $C$   $E$ ) ( $C'$ , , ,  $D$  ,,  $D$  ( $B$   $D$ ) ( $C$   $D$ ) ( $D$   $E$ ) ( $D$   $F$ )  $D'$ , , ,  $E$  ,,  $E$  ( $A$   $E$ ) ( $C$   $E$ ) ( $D$   $E$ ) ( $E$   $F$ )  $E'$ , , ,  $F$  ,,  $F$  ( $A$   $E$ ) ( $B$   $F$ ) ( $D$   $F$ ) ( $E$   $F$ )  $F'$ .

7. If the 24-cell be cut by a space  $S_4^3$  parallel to  $S^3$  and passing through the point of bisection of A(A|C) the octahedron A(C|E) will be cut in a plane parallel to A(C|E), and passing through the points of bisection of C(A|C), C(C|E), E(A|E), A(A|E), E(C|E); the section will be a regular hexagon (a|b|c|d|e).

Similarly the sections by  $S_1^3$  of the remaining seven octahedra on the faces of A B C D E F are regular hexagons.

Now in the octahedron A(CE) we see that  $S_4^3$  passes through the points  $A_{\frac{1}{2}}(AC)$ ,  $A_{\frac{1}{2}}(AE)$  and in the octahedron A(FB) we see that it passes through  $A_{\frac{1}{2}}(AB)$  and  $A_{\frac{1}{2}}(AF)$ . But the lines A(AC), A(AE) and A(AF), A(AB) are also edges of the octahedron AA', whence we find that the section by  $S_4^3$  of this octahedron is a square with side equal to half the edge of the 24-cell. There will be similar square sections of the octahedra on B, C, D, E, F.

The shape is shewn in flg. 7; it is a combination of octahedron and cube, in the crystallographic sense, the octahedron predominating.

Let  $S_2^3$  be a space parallel to  $S^3$  and passing through (A C), it will also pass through (C E), (A E). So that it coincides with that face of the octahedron A(C E).

It also coincides with the face (AB) (AF) (BF) of the octahedron A(BF). The points (AB), (AF), (AE), (AC) are the vertices of a square section of the octahedron AA'. This section of the 24-cell, then, is bounded by 8 equilateral triangles, and 6 squares, the sides being equal to the edges of the 24-cell. The shape (fig. 8) is that of the combination of octahedron and cube in equilibrium.

The octahedra already grouped about the octahedron AD give 4 solids at (AC), namely AA', A(CE), CC', A(BC); of these the first two only are shewn in figure 6.

Putting one on the face (AC) (CE) (AE) and one on the face (AB) (AC) (BC) we have the required number 6 at (AC). There will be similarly placed octahedra at (AB), (AF), etc.

Another parallel space  $S_3^3$  passing through the middle point of  $(A \ C) \ A'$  will give a square section of  $A \ A'$  and square sections of the octahedra  $C \ C'$  and  $E \ E'$ . These three squares determine the section of  $(A \ C) \ E'$ ; it is a regular hexagon. This shape then is like the section by  $S_4^3$ . A space  $S_4^3$  parallel to  $S^3$  and passing through A' will coincide with the octahedron  $A' \ B' \ C' \ D' \ E' \ F'$ .

#### The 120-cell.

8. The sections of this cell can be deduced in a similar manner to that in which those of the 16-cell and 24-cell were obtained. The plans are given in the diagrams VIII—XIV.

## The 600-cell.

9. Let ABCD, a tetrahedron in  $S^3$ , be one of the bounding solids of a 600-cell. In this figure there are 20 solids at each vertex and this condition is satisfied at the vertices of ABCD if a tetrahedron be put on to each of its faces, two to each edge and 10 to each vertex. The bases of the tetrahedra in each of these groups of 20 are the faces of an icosahedron 1). Let IA be that one which is bounded by the bases of the tetrahedra meeting at A. The vertex of the tetrahedron on ABC as base is D' and the vertex of the one on ACD' is (AC); the tetrahedron on AD' (AC) is AD' (AC)  $(A_D)$ , likewise that on A (AC)  $(A_D)$   $(A_B)$  and that on A  $(A_D)$   $(A_B)$  is A  $(A_D)$   $(A_B)$  and that on A  $(A_D)$   $(A_B)$  is A  $(A_D)$   $(A_B)$   $(A_D)$   $(A_B)$  and that on A  $(A_D)$   $(A_B)$  is A  $(A_D)$   $(A_B)$   $(A_D)$   $(A_B)$  and that on A  $(A_D)$   $(A_B)$  is A  $(A_D)$   $(A_B)$   $(A_D)$   $(A_B)$  and that on A  $(A_D)$   $(A_D)$  is A  $(A_D)$   $(A_B)$  and that on A  $(A_D)$   $(A_D)$  is A  $(A_D)$   $(A_B)$  and that on A  $(A_D)$   $(A_D)$  is A  $(A_D)$   $(A_D)$   $(A_D)$  and that on A  $(A_D)$   $(A_D)$  is (A (A (B) (A (A) (A (B) (A (A) (A (B) (A (A)

<sup>1)</sup> The sections of such icosahedra appear as zones on the sections of the 600-cell.

Thus  $(A_{_B})$   $(A_{_C})$   $(A_{_D})$  is the face opposite to  $B\ C\ D$  on  $I\ A$  (fig. 9 and 10), etc.

The five tetrahedra just given are all differently related to A B C D and, if they be taken as types, the vertices of the remaining tetrahedra about A B C D may at once be written down and can then easily be placed in space. For instance there are four of the form A B C D'. The form A C B' (A C) gives two tetrahedra on A C namely A C B' (A C) and A C D' (A C) and also two on each of the other edges as B C D' (B C) and B C A' (B C) on B C, and so on. The form  $A D' (A C) (A_D)$  gives six tetrahedra touching A arranged in pairs:

and also those about B, C, and D. So A (A C)  $(A_D)$   $(A_B)$  gives three tetrahedra about A namely A (A C)  $(A_D)$   $(A_B)$ , A (A B)  $(A_C)$   $(A_D)$  and A (A D)  $(A_B)$   $(A_C)$ ; about B are B (B C)  $(B_A)$   $(B_D)$  and so on.

There are also four of the form  $A\left(A_{B}\right)\left(A_{C}\right)\left(A_{D}\right)$ . The remaining vertices of the 600-cell are named as follows:  $A_{\Box}$  is the vertex of the tetrahedron on  $(A_{B})\left(A_{C}\right)\left(A_{D}\right)$ ,  $(A^{2}B)$  is the vertex of the tetrahedron on  $(AB)\left(A_{C}\right)\left(A_{D}\right)$  and  $A'\left(A'_{B}\right)\left(A'_{C}\right)\left(A'_{D}\right)$  is related to A'BCD as  $A\left(A_{B}\right)\left(A_{C}\right)\left(A_{D}\right)$  is to ABCD (see list of vertices).

The tetrahedron on the side of the 600-cell opposite to ABCD is  $\alpha\beta\gamma\delta$ , the lines drawn from A to  $\alpha$ , from B to  $\beta$  and so on being diameters of the figure.

The arrangement of tetrahedra about  $\alpha \beta \gamma \delta$  is similar to that about ABCD, so that the vertices opposite to those already given may be written down by simply changing A into  $\alpha$ , B into  $\beta$ , C into  $\gamma$ , D into  $\delta$ .

10. Let the 600-cell be cut by a space  $S_4^3$  passing through the points A'B'C'D'. It will be parallel to  $S^3$ . Now  $S_4^3$  and IA intersect in a plane passing through the points B', C', D', fig. 11. To find where this plane cuts the lines B(AB), C(AC), D(AD), let IA be projected on a plane passing through C',  $(A_C)$ , (AC), (

This projection is shewn in fig. 18, where R, M, O, P are the points C',  $(A_C)$ , (A C), C, and N is the middle point of  $(A_D)$   $(A_B)$ , R V is drawn parallel to M N and V O is the distance from A C at which the plane cuts C(A C). Let V O be a times P O and we have the points  $(A B)_a B$ ,  $(A C)_a C$ ,  $(A D)_a D$ ; for the remaining vertices of this form see list of vertices and diagram I.

Again  $S_1^3$  and ID' intersect in a plane passing through the points  $(CA)_aC$ ,  $(CA)_aA$ ,  $(AB)_aA$ ,  $(AB)_aB$ ,  $(BC)_aB$ ,  $(BC)_aC$ , of fig. 12.

Let  $R\ M\ O\ P$ , fig. 18, be a projection of  $I\ D'$  on a plane through  $(A\ B)\ (D'_C)\ (C_D)\ C$ . Then  $R\ q = p\ a$  and  $q\ V_1$  is parallel to  $M\ N$ . It will be found that  $V_1P = a$  times  $O\ P$ , whence we have the points  $C_a\ (C_D),\ A_a\ (A_D),\ B_a\ (B_D)$  of fig. 12.

From this it will be seen that the tetrahedron  $A\left(A_{_B}\right)\left(A_{_C}\right)\left(A_{_D}\right)$  is cut in the points  $A_a(A_{_B}), A_a(A_{_C}), A_a(A_{_D})$  (fig. 13,  $p \neq r$ ); likewise  $A\left(A|C\right)\left(A_{_B}\right)\left(A_{_D}\right)$  is cut in the points  $A_a\left(A_{_B}\right), A_a\left(A_{_D}\right), \left(A|C\right)_a A$  (fig. 13,  $p \neq r$ ) and  $A \mid D' \mid A \mid C \mid A \mid C$ ) is cut in the points  $A_a\left(A_{_D}\right), D' \mid C \mid C \mid A \mid C$ ).

The tetrahedron A C D' (A C) is cut in the points  $(A C)_a A (A C)_a C$ , D' (fig. 13, s t D').

Here we have a section of a tetrahedron of each type given in Fig. 10 except ABCD which is not cut by  $S_1^3$ , and as the tetrahedra of each type are all similarly related to ABCD their sections will be equal.

In constructing the model of this section of the 600-cell there will be four equilateral triangles  $(p \ q \ r)$  related to each other as the vertices of a tetrahedron.

The sides of the equilateral triangles are the bases of isosceles triangles (p r s, fig. 13) and the sides of these isosceles triangles are the bases of other isosceles triangles (s r D'). The last isosceles triangles are arranged in pairs with a common side, and the other sides are the sides of isosceles triangles (s t D').

One of the four similar regions of this model is given in diagram I (N, M', L'); these regions are connected by triangles (M).

11. Let the 600-cell be cut by a space  $S_2^3$  passing through (A B), (A C), (A D), (B C), (B D), (C D). This is parallel to  $S_4^3$ . Here

 $I(A_D)$  and  $S_A^3$  intersect in a plane passing through the points D'  $A_a(AB)$ ,  $A_a(A_C)$ .

A projection of this on a plane through A D'  $(A\delta)$   $A_{_{4}}$  is given in fig. 19. There D'r is the projection of the plane of intersection of I  $A_{_{D}}$  and  $S^{^{3}}_{_{4}}$ ; A r is made equal to p a and the line D'r divides (AB) A in the ratio a: 1-a: V  $r_{_{4}}$  is drawn through (AB) and is parallel to D' r. Then we have  $r_{_{4}}$   $(A_{_{G}}) = p$  a.

Also let the length of which D' V is the projection be equal to c times the edge, from which we see that  $S_2^3$  passes through the points  $(A_C)_a$  A,  $(A_B)_a$  A,  $D'_c(D'_C)$ ,  $D'_c(D'_B)$ . In diagram II these points are 2, 1, 14, 11; 6 and 5 are (A B) and (A C). A plane through IA parallel to B CD and passing through the points (A B), (A C), (A D) gives the points  $D'_a(A_D)$ ,  $B'_a(A_B)$ ,  $C'_a(A_C)$ , the first of these being point 8 of diagram II, fig. 11, (see list of vertices).

This model is constructed in the same way as the first. The points where the sectional space cuts the edges of the 600-cell are determined by means of the icosahedra <sup>1</sup>) and are then found on the individual tetrahedra.

- 12. Let the 600-cell be cut by a space  $S_3^3$  through  $(A_B)$ ,  $(A_C)$ ,  $(A_D)$ ,  $(B_A)$ ,  $(B_C)$ ,  $(B_D)$ ,  $(C_A)$ ,  $(C_B)$ ,  $(C_D)$ ,  $(D_A)$ ,  $(D_C)$ ,  $(D_B)$ ; this is parallel to  $S_2^3$  and its intersection with  $I(A_D)$  is given in projection by the line  $V_4(A_C)$  parallel to  $V_4(A_D)$  now  $V_4$  bisects  $D'(D_C)$ , and let (AB) S be equal to f times the edge. Again  $V_4(A_C)$  divides  $(AB)(D_C)$  in the ratio a: 1—a. We have then the points  $(AB)_f(A^2B)$ ,  $(AC)_f(A^2C)$ ,  $(AB)_a(D_C')$ ,  $(AC)_a(D_B')$ ,  $(AC)_a(D_B')$ ,  $(AC)_b(D_C')$ ,  $(AB)_a(D_C')$ ,  $(AC)_a(D_B')$ ,
- 13. Let the 600-cell be cut by a space  $S_4^3$  through  $(A'_B)$ ,  $(A'_C)$ ,  $(A'_D)$ ,  $(B'_A)$ ,  $(B'_C)$ ,  $(B'_D)$ ,  $(C'_A)$ ,  $(C'_B)$ ,  $(C'_D)$ ,  $(D'_A)$ ,  $(D'_B)$ ,  $(D'_C)$ ; this is parallel to  $S^3$ . The intersection of  $S_4^3$  and  $I(A_D)$  is shewn in projection by the line  $(D'_C)$   $r_2$  parallel to  $V_A$   $(A_C)$ , fig. 19.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) See fcot note on page 8.

Here T  $(A^2B) = f$  times the edge;  $r_2$  bisects  $(A_C)A_1$  and  $(D'_C)r_2$  divides  $(A^2B)(A_C)$  in the ratio a:1-a.

This gives the points  $(A_C)_{\frac{1}{2}}A_4$ ,  $(A_B)_{\frac{1}{2}}A_4$ ,  $(A^2B)_a(A_C)$ ,  $(A^2C)_a(A_B)$ ,  $(A^2B)_f(AB)$ ,  $(A^2C)_f(AC)$ . See on diagram IV the points (5, 4, 6, 3, 7, 2); 8 and 1 are the points  $(D'_C)$ ,  $(D'_B)$ .

Again  $IA_1$  and  $S_4^3$  intersect in a plane through the point  $(A^2C)_a(A_B)$  and parallel to  $(A_D)$ ,  $(A_B)$ ,  $(A_C)$ . This is shewn in projection in fig. 22. It gives the points  $(A_B)_a$   $(A\beta)$ ,  $(A^2C)_a(A_D)$ ,  $(A_D)_a$   $(A\delta)$ ,  $(A^2B)_a(A_D)$ .

14. Let the 600-cell be cut by a space  $S_5^3$  in points  $(A^2B)$ ,  $(AB^2)$ ,  $(A^2C)$ ,  $(AC^2)$ ,  $(AD^2)$ ,  $(BD^2)$ ,  $(BC^2)$ ,  $(BC^2)$ ,  $(CD^2)$ ,  $(CD^2)$ ,  $(BD^2)$ ; it will be parallel to  $S^3$ . The line  $I_2^-r_3$ , parallel to  $(D_C^-)r_2^-$  and passing through  $(A^2B)$ , (fig. 19), is the projection of the intersection of  $I(A_D^-)$  and  $S_5^3$ . Comparing this with the line  $Vr_4$ , we have  $A_1^-r_3^- = p e$  and  $(D_C^-)V_2^- = p a$ .

This gives the points  $(A_1)_c(A_C)$ ,  $(A_4)_c(A_B)$ ,  $(D'_C)_a(A\delta)$ ,  $(D'_B)_a(A\delta)$  (on plate V the points 4, 3, 6, 1; 5 and 2 are  $(A^2B)$  and  $(A^2C)$ , etc.). The solid I  $A_1$  and  $A_2$  intersect in a plane passing through  $(A^2B)$ ,  $(A^2C)$ ,  $(A^2D)$  and this plane passes through  $(A\delta)_a(A_D)$ ,  $(A\beta)_a(A_B)$ ,  $(A\gamma)_a(A_C)$ , fig. 22.

The space  $S_5^3$  and  $I \partial_4$  intersect in a plane through  $(D'_B)_a(A \delta)$  that is parallel to  $(D'_B)(D'_A)(D'_C)$ . This plane is projected in the line rv, fig. 20. Let  $I^*(D'_A)$  be called  $\ell$  times the edge and we have the points  $(D'_A)_b(\delta^2\alpha)$ ,  $(D'_B)_b(\delta^2\beta)$ ,  $(D'_C)_b(\delta^2\gamma)$ .

Again  $S_4^3$  and  $I(A\delta)$  intersect in a plane through  $(D'_c)$ ,  $(D'_B)$ ,  $(A_D)_2^1$   $A_4$ , fig. 21. Here  $(D'_B)V$  and a parallel plane through  $(A^2B)$   $(A^2C)$  is projected in the line  $rv_4$  giving  $A_4V_4=c$  times the edge and  $(D'_B)r=pf$ . Whence we have the points  $(A_4)_c$   $(A_B)$ ,  $(D'_B)_f$   $\delta_4$ ,  $(D'_C)_f$   $\delta_4$  see list.

In diagram V the zone on  $I_{A_1}$  is 23, 5, 12, 2, 15, 13 and that on  $I_{A_1}$  is 2, 7, 5, 8, 9, 10, 11.

15. Let the 600-cell be cut by a space  $S_6^3$  through  $A_4 B_4 C_4 D_4$  parallel to  $S^3$ ;  $I(A_D)$  intersects  $S_6^3$  in a plane through  $A_4$  parallel to its intersection with  $S_5^3$ .

In fig. 19 this plane is projected in the line  $A_1$   $V_3$  and comparing this with D' r we have the points  $(A\delta)_a$   $(D'_C)$ ,  $(A\delta)_a$   $(D'_B)$ ,  $(A^2B)_a$   $(A\delta)$ ,  $(A^2C)_a$   $(A\delta)$  (diagram VI points 1, 3, 4, 2, 5). Here  $I\delta_4$  and  $S_6^3$  intersect in a plane parallel to  $(D'_A)$   $(D'_B)$   $(D'_C)$  through  $(A\delta)_a$   $(D'_B)$ . This plane is projected in the line  $r_4$   $v_4$ , fig. 20, where  $r_4$   $(A\delta) = pa$ . Then  $(D'_A)$   $V_4 = a$  times the edge, whence we have the points  $(D'_A)_a$   $(\delta^2 a)$ ,  $(D'_B)_a$   $(\delta^3 \beta)$ ,  $(D'_C)_a$   $(\delta^2 \gamma)$  (diagram VI points 12, 11, 13).

Now  $\mathcal{S}_{6}^{3}$  and  $IA_{4}$  intersect in a plane parallel to  $(A_{B})(A_{C})(A_{D})$  and passing through the points  $(A^{3}B)_{\sigma}(Ab)$ .

In fig. 22 the line  $(A^2B)(A\delta)$  is divided in the ratio a: 1-a and through the point of division a line  $rV_1$  is drawn parallel to  $(A_D)(A_B)$ .

Let  $(A^2B)r = m$  times the edge, and it will be found that  $(A\delta)$   $(A_D)$  is divided in the ratio h: 1 - h,  $(A^2C)$   $(A\delta)$  is divided in the ratio a: 1 - a,  $(A^2C)$   $(a'_{\gamma})$  is divided in the ratio m: 1 - m,  $(A^2C)$   $(A\beta)$  is divided in the ratio a: 1 - a and finally  $F_1(A\beta) = h$  times the edge; whence we have the points

Here  $S_6^3$  and  $I(I\delta)$  intersect in a plane through  $I_1$  parallel to the intersection of  $S_5^3$  with  $I(A\delta)$ ;  $A_4 r_2$ , fig. 21, is a projection of this plane. Let  $(D_B^{'}) r_2 = p n$ . It will be found that  $(A^2 C) (\alpha_{\gamma}^{'})$  is cut in the ratio m: 1-m,  $(A^2 C) (\delta^2 \beta)$  is cut in the ratio c: 1-c,  $(D_B^{'}) (\delta^2 \beta)$  is cut in the ratio a: 1-a, whence we have the points  $(A^2 C)_m (\alpha_{\gamma}^{'})$ ,  $(A^2 B)_m (\alpha_{\beta}^{'})$ ,  $(A^2 C)_c (\delta^2 \beta)$ ,  $(A^2 B)_c (\delta^2 \gamma)$ ,  $(D_B^{'})_a (\delta^2 \beta)$ ,  $(D_{C^{'}a}^{'} (\delta^2 \gamma), (D_{B^{'}n}^{'} \delta_4, (D_{C^{'}n}^{'} \delta_4)$ . These are, diagram VI, the points 15, 22, 24, 23, 11, 13, 26, 25, see list.

16. Let the 600 cell be cut by a space  $S_7^3$  through  $(A\beta)$ ,  $(A\gamma)$ ,  $(A\delta)$ ,  $(B\alpha)$ ,  $(B\gamma)$ ,  $(B\delta)$ ,  $(C\alpha)$ ,  $(C\beta)$ ,  $(C\delta)$ ,  $(D\alpha)$ ,  $(D\alpha)$ ,  $(D\beta)$ ,  $(D\gamma)$ . Then I A and  $S_7^3$  intersect in a plane through  $(A\beta)$ ,  $(A\gamma)$ ,  $(A\delta)$ , fig. 22,  $(A\beta)$   $r_4$ . It also passes through the points  $(A^2B)_a$   $(\alpha'_{\beta})$ ,  $(A^2C)_a$   $(\alpha'_{\gamma})$   $(A^2D)_a$   $(\alpha'_{\delta})$  (diagram VII points 3, 1 and 2). And  $S_7^3$  and  $I\delta_4$  intersect in a plane through  $(A\delta)$ ,  $(B\delta)$ ,  $(C\delta)$ , shewn in projection by the line  $(A\delta)$   $V_2$ , fig. 20. This gives the points  $(\delta^2\alpha)_a$   $(D'_A)$ ,  $(\delta^2\beta)_a$   $(D'_B)$ ,  $(\delta^2\gamma)_a$   $(D'_C)$ , i. e. the points  $(\delta, \delta)$  and  $(\delta)$  of diagram VII. Likewise  $(\delta)_7^3$  and  $((A\delta))$  intersect in a plane through  $(A^2C)_a$   $(\alpha'_{\gamma})$  and parallel to the intersection of  $((A\delta))$  and  $((A\delta))$ 

In practically constructing the sections I have found that their symmetry is made more obvious by colouring the faces. The letters on the faces of diagrams I—XIV denote colours, the plane and accented letters denote corresponding colours and the remaining sections are the same as those given with the plane and accented letters interchanged.

17. Numbers of tetrahedra of each colour in the 600-cell as shewn by the sections.

$$L \ \, \text{and} \ \, L', \ \, 21 \ \, \text{each}, \ldots \ \, 42$$
 $M \ \, , M', \ \, 60 \ \, \text{each}, \ldots \ \, 120$ 
 $N \ \, , N', \ \, 72 \ \, , \ldots \ \, 144$ 
 $P \ \, , P' \ \, 24 \ \, , \ldots \ \, 96$ 
 $S \ \, , S' \ \, 12 \ \, , \ldots \ \, 48$ 
 $X \ \, 48 \ \, \ldots \ \, 48$ 
 $Y \ \, 96 \ \, \ldots \ \, 96$ 
 $Z \ \, 6 \ \, \ldots \ \, 6$ 
Total . 600

#### List of the 120 vertices of the 600-cell,

$$A, B, C, D, A', B', C', D',$$

$$(AB), (AC), (AD), (BC), (BD), (CD),$$

$$(A_B), (A_C), (A_D), (B_A), (B_C), (B_D), (C_A), (C_B), (C_D), (D_A), (D_B), (D_C),$$

$$(A'_B), (A'_C), (A'_D), (B'_A), (B'_C), (B'_D), (C'_A), (C'_B), (C'_D), (D'_A), (D'_B), (D'_C),$$

$$(A^2B), (AB^2), (A^2C), (AC^2), (A^2D), (AD^2), (B^2C), (BC^2), (BC^2), (B^2D), (BD^2), (C^2D), (CD^2),$$

$$A_1, B_1, C_1, D_4,$$

$$(A\beta), (A\gamma), (A\delta), (B\alpha), (B\gamma), (B\delta), (C\alpha), (C\beta), (C\delta), (D\alpha), (D\beta), (D\gamma),$$

$$\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \delta_4,$$

$$(\alpha^2\beta), (\alpha\beta^2), (\alpha^2\gamma), (\alpha\gamma^2), (\alpha^2\delta), (\alpha\beta^2), (\beta^2\gamma), (\beta\gamma^2), (\beta\gamma^2), (\beta\beta^2), (\gamma\gamma^2\delta), (\gamma\delta^2),$$

$$(\alpha'_B), (\alpha'_\gamma), (\alpha'_\delta), (\beta'_\alpha), (\beta'_\gamma), (\beta'_\delta), (\gamma'_\alpha), (\gamma'_\beta), (\gamma'_\delta), (\delta'_\alpha), (\delta'_\beta), (\delta'_\gamma),$$

$$(\alpha\beta), (\alpha\gamma), (\alpha\delta), (\beta\gamma), (\beta\delta), (\gamma\alpha), (\gamma\beta), (\gamma\delta), (\alpha\beta), (\delta\alpha), (\delta\beta), (\delta\gamma),$$

$$(\alpha\beta), (\alpha\gamma), (\alpha\delta), (\beta\gamma), (\beta\delta), (\gamma\beta), (\beta\delta), (\gamma\delta),$$

$$(\alpha\beta), (\alpha\gamma), (\alpha\delta), (\beta\gamma), (\beta\delta), (\gamma\delta), (\beta\delta), (\gamma\delta), (\alpha\beta), (\beta\gamma), (\beta\gamma),$$

## List of vertical points of sections. 1)

## Diagram I.

$$A',\ B'_{(9)},\ C'_{(7)},\ D'_{(8)},$$
 
$$A_a(A_B)_{(1)},\ B_a(B_A),\ C_a(C_A),\ D_a(D_A),$$
 
$$A_a(A_c)_{(2)},\ B_a(B_C),\ C_a(C_B),\ D_a(D_B),$$
 
$$A_a(A_D)_{(3)},\ B_a(B_D),\ C_a(C_D),\ D_a(D_C),$$
 
$$(AB)_aA_{(6)},(AC)_aA_{(5)},(AD)_aA_{(4)},(BC)_aB,(BD)_aB,(CD)_aC,$$
 
$$(AB)_aB_{(11)},(AC)_aC_{(12)},(AD)_aD_{(10)},(BC)_aC,(BD)_aD,(CD)_aD.$$

# Diagram II.

$$(AB)_{(5)}$$
,  $(AC)_{(5)}$ ,  $(AD)_{(4)}$ ,  $(BC)$ ,  $(BD)$ ,  $(CD)$ ,

<sup>1)</sup> The small numbers between brackets refer to the numbered points in the diagrams.

$$(A_{_{B}})_{a}A_{_{(1)}}, (B_{_{A}})_{a}B, (C_{_{A}})_{a}C, (D_{_{A}})_{a}D, \\ (A_{_{C}})_{a}A_{_{(2)}}, (B_{_{C}})_{a}B, (C_{_{B}})_{a}C, (D_{_{B}})_{a}D, \\ (A_{_{D}})_{a}A_{_{(3)}}, (B_{_{D}})_{a}B, (C_{_{D}})_{a}C, (D_{_{C}})_{a}D, \\ A'_{_{A}}(B_{_{A}}), B'_{_{A}}(A_{_{B}})_{_{(9)}}C'_{_{A}}(A_{_{C}})_{_{(7)}}, D'_{_{A}}(A_{_{D}})_{_{(8)}}, \\ A'_{_{A}}(C_{_{A}}), B'_{_{A}}(C_{_{B}}), C'_{_{A}}(B_{_{C}}), D'_{_{A}}(B_{_{D}})_{_{(16)}}, \\ A'_{_{A}}(D_{_{A}}), B'_{_{A}}(D_{_{B}}), C'_{_{A}}(D_{_{C}}), D'_{_{A}}(C_{_{D}})_{_{(17)}}, \\ A'_{_{C}}(A'_{_{B}}), B'_{_{C}}(B'_{_{A}}), C'_{_{C}}(C'_{_{A}}, D'_{_{C}}(D'_{_{A}})_{_{(15)}}, \\ A'_{_{C}}(A'_{_{C}}), B'_{_{C}}(B'_{_{C}})_{_{(12)}}, C'_{_{C}}(C'_{_{D}})_{_{(16)}}, D'_{_{C}}(D'_{_{C}})_{_{(14)}}, \\ A'_{_{C}}(A'_{_{D}}), B'_{_{C}}(B'_{_{D}})_{_{(19)}}, C'_{_{C}}(C'_{_{D}})_{_{(18)}}, D'_{_{C}}(D'_{_{C}})_{_{(14)}}.$$

# Diagram III.

$$\begin{split} &(A_{_B})_{(1)},(B_{_A}),(C_{_A}),(D_{_A}),\\ &(A_{_C})_{_{(2)}},(B_{_C}),(C_{_B}),(D_{_B}),\\ &(A_{_D})_{_{(3)}},(B_{_D}),(C_{_D}),(D_{_C}),\\ &(AB)_{_f}(A^2B)_{_{(6)}},(AB)_{_f}(AB^2)_{_{(22)}},\\ &(AC)_{_f}(A^2C)_{_{(5)}},(AC)_{_f}(AC^2)_{_{(20)}},\\ &(AD)_{_f}(A^2D)_{_{(4)}},(AD)_{_f}(AD^2)_{_{(21)}},\\ &(BC)_{_f}(B^2C),\quad (BC)_{_f}(BC^2),\\ &(BD)_{_f}(B^2D),\quad (BD)_{_f}(BD^2),\\ &(CD)_{_f}(C^2D),\quad (CD)_{_f}(CD^2),\\ \end{split}$$

$$\begin{split} (AB)_{a}(C'_{\ D})_{(42)}, (AC)_{a}(B'_{\ D})_{(45)}, (AD)_{a}(B'_{\ C})_{(40)}, (BC)_{a}(A'_{\ D}), (BD)_{a}(A'_{\ C}), (CD)_{a}(A'_{\ B}), \\ (AB)_{a}(D'_{\ C})_{(43)}, (AC)_{a}(D'_{\ B})_{(44)}, (AD)_{a}(C'_{\ B})_{(41)}, (BC)_{a}(D'_{\ A}), (BD)_{a}(C'_{\ A}), (CD)_{a}(B'_{\ A}), \\ A'_{\frac{1}{2}}(A'_{\ B}), B'_{\frac{1}{2}}(B'_{\ A}), C'_{\frac{1}{2}}(C'_{\ A}), D'_{\frac{1}{2}}(D'_{\ A})_{(25)}, \\ A'_{\frac{1}{2}}(A'_{\ C}), B'_{\frac{1}{2}}(B'_{\ C})_{(9)}, C'_{\frac{1}{2}}(C'_{\ B})_{(17)}, D'_{\frac{1}{2}}(D'_{\ B})_{(8)}, \end{split}$$

 $A_{\frac{1}{2}}^{2}(A_{D}^{\prime}),\,B_{\frac{1}{2}}^{\prime}(B_{D}^{\prime})_{(46)},\,C_{\frac{1}{2}}^{\prime}(C_{D}^{\prime})_{(7)},\,D_{\frac{1}{2}}^{\prime}(D_{C}^{\prime})_{(48)}.$ 

Diagram IV.

$$(A_{B})_{\underline{1}}^{1}A_{A(A)}, (B_{A})_{\underline{1}}^{1}B_{A}, (C_{A})_{\underline{1}}^{1}C_{A}, (D_{B})_{\underline{1}}^{1}D_{A}, (A_{C})_{\underline{1}}^{1}A_{A(5)}, (B_{C})_{\underline{1}}^{1}B_{A}, (C_{B})_{\underline{1}}^{1}C_{A}, (D_{B})_{\underline{1}}^{1}D_{A}, (A_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{A(5)}, (B_{D})_{\underline{1}}^{1}B_{A}, (C_{B})_{\underline{1}}^{1}C_{A}, (D_{B})_{\underline{1}}^{1}D_{A}, (A_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{A(5)}, (B_{D})_{\underline{1}}^{1}B_{A}, (C_{B})_{\underline{1}}^{1}C_{A}, (D_{D})_{\underline{1}}^{1}D_{A}, (A_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{A(5)}, (B_{D})_{\underline{1}}^{1}B_{A}, (C_{D})_{\underline{1}}^{1}C_{A}, (D_{D})_{\underline{1}}^{1}D_{A}, (A_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{A(5)}, (B_{D})_{\underline{1}}^{1}B_{A}, (C_{D})_{\underline{1}}^{1}C_{A}, (D_{D})_{\underline{1}}^{1}D_{A}, (A_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{A}, (B_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{A}, (B_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{A}, (A_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{A}, (A_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{A}, (B_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{A}, (B_{D})_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^{1}A_{\underline{1}}^$$

Diagram V.

$$(A^{2}B)_{(5)}$$
,  $(A^{2}C)_{(2)}$ ,  $(A^{2}D)_{(43)}$ ,  $(B^{2}C)$ ,  $(B^{2}D)$ ,  $(C^{2}D)$ ,  $(AB^{2})_{(22)}$ ,  $(AC^{2})_{(30)}$ ,  $(AD^{2})_{(47)}$ ,  $(BC^{2})$ ,  $(BD^{2})$ ,  $(CD^{2})$ ,

$$(A_{1)c}(A_{B})_{(3)}, (B_{1)c}(B_{A}), (C_{1)c}(C_{A}), (D_{1)c}(D_{A}), \\ (A_{1)c}(A_{C})_{(4)}, (B_{1)c}(B_{C}), (C_{1)c}(C_{C}), (D_{1)c}(D_{A}), \\ (A_{1)c}(A_{D})_{(7)}, (B_{1)c}(B_{D}), (C_{1)c}(C_{D}), (D_{1)c}(D_{B}), \\ (A_{1)c}(A_{D})_{(7)}, (B_{1)c}(B_{D}), (C_{1)c}(C_{D}), (D_{1)c}(D_{C}), \\ (A\beta)_{a}(A_{B})_{(23)}, (B\alpha)_{a}(B_{A}), (C\alpha)_{a}(C_{A}), (D\alpha)_{a}(D_{A}), \\ (A\gamma)_{a}(A_{C})_{(15)}, (B\gamma)_{a}(B_{C}), (C\beta)_{a}(C_{B}), (D\beta)_{a}(D_{B}), \\ (A\delta)_{a}(A_{D})_{(12)}, (B\delta)_{a}(B_{D}), (C\delta)_{a}(C_{D}), (D\gamma)_{a}(D_{C}), \\ (A'_{B)h}(\alpha^{2}\beta), (B'_{A})_{h}(\alpha\beta^{2}), (C'_{A})_{h}(\alpha\gamma^{2}), (D'_{A})_{h}(\alpha\delta^{2})_{(27)}, \\ (A'_{C})_{h}(\alpha^{2}\gamma), (B'_{C})_{h}(\beta^{2}\gamma)_{(16)}, (C'_{B})_{h}(\beta\gamma^{2})_{(18)}, (D'_{B})_{h}(\beta\delta^{2})_{(14)}, \\ (A'_{D})_{h}(\alpha^{2}\delta), (B'_{D})_{h}(\beta^{2}\delta)_{(13)}, (C'_{D})_{h}(\delta\gamma^{2})_{(21)}, (D'_{C})_{h}(\gamma\delta^{2})_{(8)}, \\ (A'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta), (B'_{D})_{h}(\beta^{2}\beta)_{(13)}, (C'_{D})_{h}(\beta^{2}\beta)_{(13)}, (C'_{D})_{h}(\gamma\delta^{2}\beta)_{(13)}, \\ (A'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta), (B'_{D})_{h}(\beta^{2}\beta)_{(14)}, (B'_{D})_{h}(C\alpha), (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, \\ (B'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta), (B'_{D})_{h}(\beta^{2}\beta)_{(14)}, (B'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, \\ (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta), (B'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, \\ (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, (C'_{D})_{h}(\alpha^{2}\beta)_{(15)}, (C'_{D}$$

Diagram VI.

$$\begin{split} A_{_{1(1)}},B_{_{1}},C_{_{1}},D_{_{1}},\\ (A^{^{2}}B)_{_{a}}(A\,\delta)_{_{(2\,1)}},(A^{^{2}}B)_{_{a}}(A\gamma)_{_{(21)}},\\ (A^{^{2}}C)_{_{a}}(A\beta)_{_{(16)}},(A^{^{2}}C)_{_{a}}(A\,\delta)_{_{(5\,5)}},\\ (A^{^{2}}D)_{_{a}}(A\gamma)_{_{(19)}},(A^{^{2}}D)_{_{a}}(A\beta)_{_{(18)}}, \end{split}$$

$$(AB^{2})_{a}(B\gamma), \qquad (AB^{2})_{a}(B\vartheta),$$

$$(B^{2}C)_{a}(B\vartheta), \qquad (B^{2}C)_{a}(B\alpha),$$

$$(B^{2}D)_{a}(B\alpha), \qquad (B^{2}D)_{a}(B\gamma),$$

$$(AC^{2})_{a}(C\beta), \qquad (AC^{2})_{a}(C\vartheta),$$

$$(BC^{2})_{a}(C\vartheta), \qquad (BC^{2})_{a}(C\alpha),$$

$$(C^{2}D)_{a}(C\alpha), \qquad (C^{2}D)_{a}(C\beta),$$

$$(AD^{2})_{a}(D\beta), \qquad (AD^{2})_{a}(D\gamma),$$

$$(BD^{2})_{a}(D\gamma), \qquad (BD^{2})_{a}(D\alpha),$$

$$(CD^{2})_{a}(D\alpha), \qquad (CD^{2})_{a}(D\beta),$$

$$\begin{split} &(A^2B)_{m}(\alpha'_{\beta})_{(22)}, (AB^2)_{m}(\beta'_{\alpha})_{(47)}, (AC^2)_{m}(\gamma'_{\alpha})_{(23)}, (AD^2)_{m}(\delta'_{\alpha})_{(37)}, \\ &(A^2C)_{m}(\alpha'_{\gamma})_{(45)}, (B^2C)_{m}(\beta'_{\gamma}), \quad (BC^2)_{m}(\gamma'_{\beta}), \quad (BD^2)_{m}(\delta'_{\beta}), \\ &(A^2D)_{m}(\alpha'_{\delta})_{(50)}, (B^2D)_{m}(\beta'_{\delta}), \quad (C^2D)_{m}(\gamma'_{\delta}), \quad (CD^2)_{m}(\delta'_{\gamma}), \\ &(A\beta)_{h} (A_{B})_{(47)}, (B\alpha)_{h} (B_{A}), \quad (C\gamma)_{h} (C_{A}), \quad (D\alpha)_{h} (D_{A}), \\ &(A\gamma)_{h} (A_{C})_{(20)}, (B\gamma)_{h} (B_{C}), \quad (C\beta)_{h} (C_{B}), \quad (D\beta)_{h} (D_{B}), \\ &(A\delta)_{h} (A_{D})_{(44)}, (B\delta)_{h} (B_{D}), \quad (C\delta)_{h} (C_{D}), \quad (D\gamma)_{h} (D_{C}), \\ &(A^2B)_{c} (\gamma^2\delta)_{(55)}, (AB^2)_{c} (\gamma^2\delta)_{(26)}, (A^2B)_{c} (\gamma\delta^2)_{(23)}, (AB^2)_{c} (\gamma\delta^2)_{(48)}, \\ &(A^2C)_{c} (\beta^2\delta)_{(34)}, (AC^2)_{c} (\beta^2\delta)_{(36)}, (A^2C)_{c} (\beta\delta^2)_{(24)}, (AC^2)_{c} (\beta\delta^2)_{(28)}, \\ &(A^2D)_{c} (\beta^2\gamma)_{(33)}, (AD^2)_{c} (\beta^2\gamma)_{(36)}, (A^2D)_{c} (\beta\gamma^2)_{(40)}, (AD^2)_{c} (\beta\gamma^2)_{(38)}, \\ &(B^2C)_{c} (\alpha^2\delta), \quad (BC^2)_{c} (\alpha^2\delta), \quad (B^2C)_{c} (\alpha\delta^2), \quad (BC^2)_{c} (\alpha\delta^2), \\ &(B^2D)_{c} (\alpha^2\gamma), \quad (BD^2)_{c} (\alpha^2\gamma), \quad (B^2D)_{c} (\alpha\gamma^2), \quad (BD^2)_{c} (\alpha\beta^2), \\ &(C^2D)_{c} (\alpha^2\beta), \quad (CD^2)_{c} (\alpha^2\beta), \quad (C^2D)_{c} (\alpha\beta^2), \quad (CD^2)_{c} (\alpha\beta^2)_{(44)}, \\ &(A'_{B)a} (\alpha^2\beta), \quad (B'_{A)a} (\alpha\beta^2\gamma)_{(35)}, (C'_{B)a} (\beta\gamma^2), \quad (D'_{A)a} (\alpha\beta^2)_{(42)}, \\ &(A'_{C)a} (\alpha^2\gamma), \quad (B'_{C)a} (\beta^2\gamma)_{(35)}, (C'_{B)a} (\beta\gamma^2), \quad (D'_{A)a} (\beta\beta^2)_{(43)}, \\ &(A'_{B)a} (\alpha^2\beta), \quad (B'_{A)a} (\beta^2\gamma)_{(35)}, (C'_{B)a} (\beta\gamma^2), \quad (D'_{A)a} (\beta\beta^2)_{(43)}, \\ &(A'_{C)a} (\alpha^2\gamma), \quad (B'_{C)a} (\beta^2\gamma)_{(35)}, (C'_{B)a} (\beta\gamma^2), \quad (D'_{A)a} (\beta\beta^2)_{(43)}, \\ &(A'_{B)a} (\alpha^2\beta), \quad (B'_{A)a} (\beta^2\beta)_{(32)}, (C'_{B)a} (\beta\gamma^2\delta)_{(44)}, (D'_{C)a} (\beta\beta^2)_{(43)}, \\ &(A'_{B)a} (\alpha^2\beta), \quad (B'_{A)a} (\beta^2\beta)_{(32)}, (C'_{B)a} (\beta\gamma^2\delta)_{(44)}, (D'_{C)a} (\beta\beta^2)_{(43)}, \\ &(A'_{B)a} (\alpha^2\beta), \quad (B'_{A)a} (\beta\beta^2\gamma)_{(35)}, (C'_{B)a} (\beta\gamma^2\delta)_{(44)}, (D'_{C)a} (\beta\beta^2)_{(43)}, \\ &(A'_{B)a} (\alpha^2\beta), \quad (B'_{A)a} (\beta\beta^2\gamma)_{(35)}, (C'_{B)a} (\beta\gamma^2\delta)_{(44)}, (D'_{C)a} (\beta\beta^2)_{(43)}, \\ &(A'_{B)a} (\alpha^2\beta), \quad (B'_{A)a} (\beta\beta^2\gamma)_{(35)}, (C'_{B)a} (\beta\gamma^2\delta)_{(44)}, (D'_{C)a} (\beta\beta^2)_{(44)}, \\ &(A'_{B)a} (\alpha^2\beta), \quad (B'_{A)a}$$

# Diagram VII.

$$(B_{1})_{f}(\beta_{-\alpha}'), \quad (B_{1})_{f}(\beta_{-\gamma}'), \quad (B_{1})_{f}(\beta_{-\beta}'), \quad (C_{1})_{f}(\beta_{-\beta}'), \quad (C_{$$

 $(A_{_{4}})_{_{f}}(\alpha'_{_{\beta}})_{_{(8)}}, (A_{_{4}})_{_{f}}(\alpha'_{_{3}})_{_{(7)}}, (A_{_{4}})_{_{f}}(\alpha'_{_{\delta}})_{_{(37)}}$ 

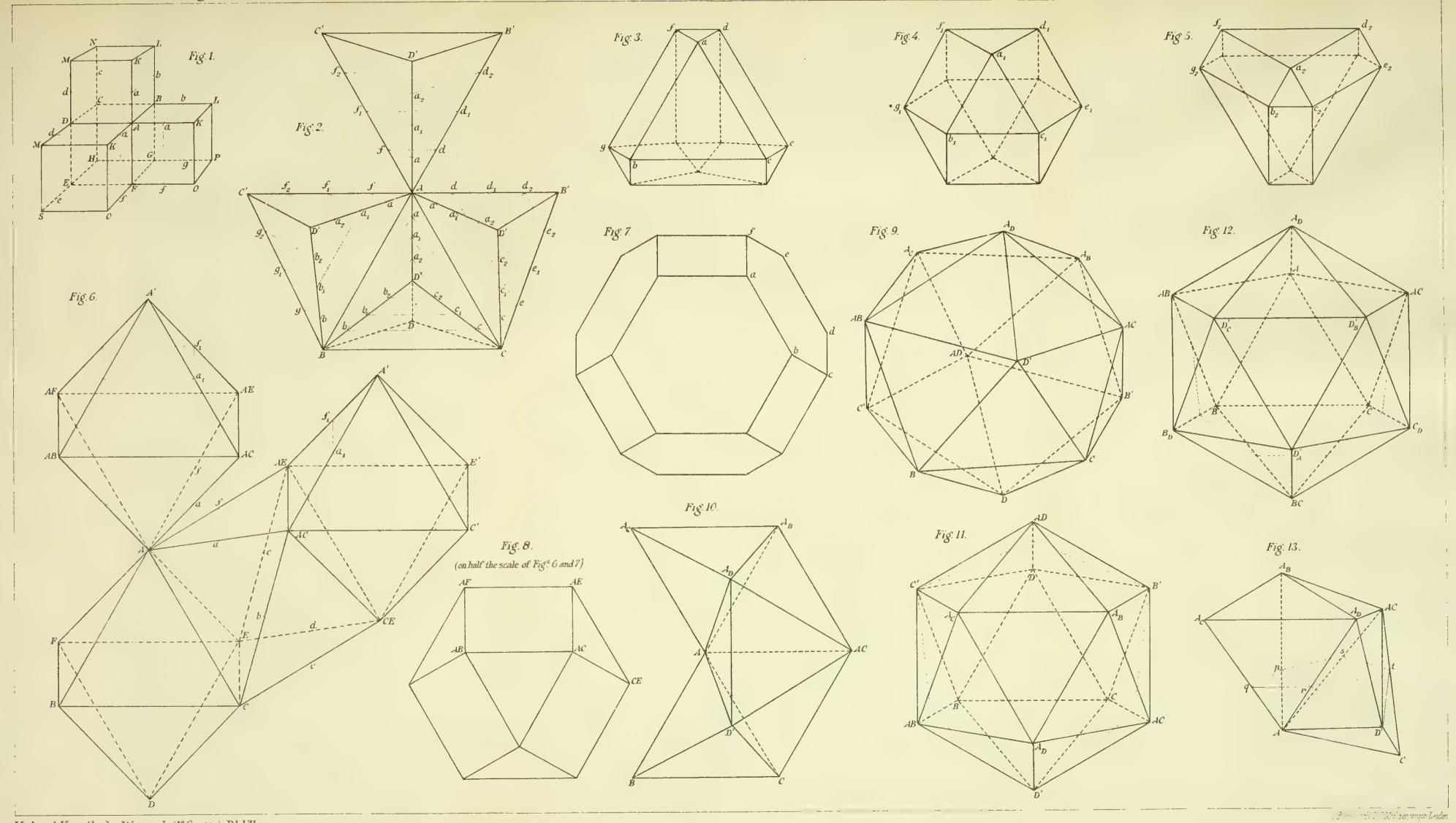
$$\begin{split} \left(A\beta\right)_{\scriptscriptstyle{(49)}}, \left(A\gamma\right)_{\scriptscriptstyle{(25)}}, \left(A\delta\right)_{\scriptscriptstyle{(36)}}, \left(B\alpha\right), \left(B\gamma\right), \left(B\delta\right)_{\scriptscriptstyle{(43)}}, \\ \left(C\alpha\right), \quad \left(C\beta\right), \quad \left(C\delta\right)_{\scriptscriptstyle{(45)}}, \left(D\alpha\right), \left(D\beta\right), \left(D\gamma\right). \end{split}$$

The following lines are all bisected

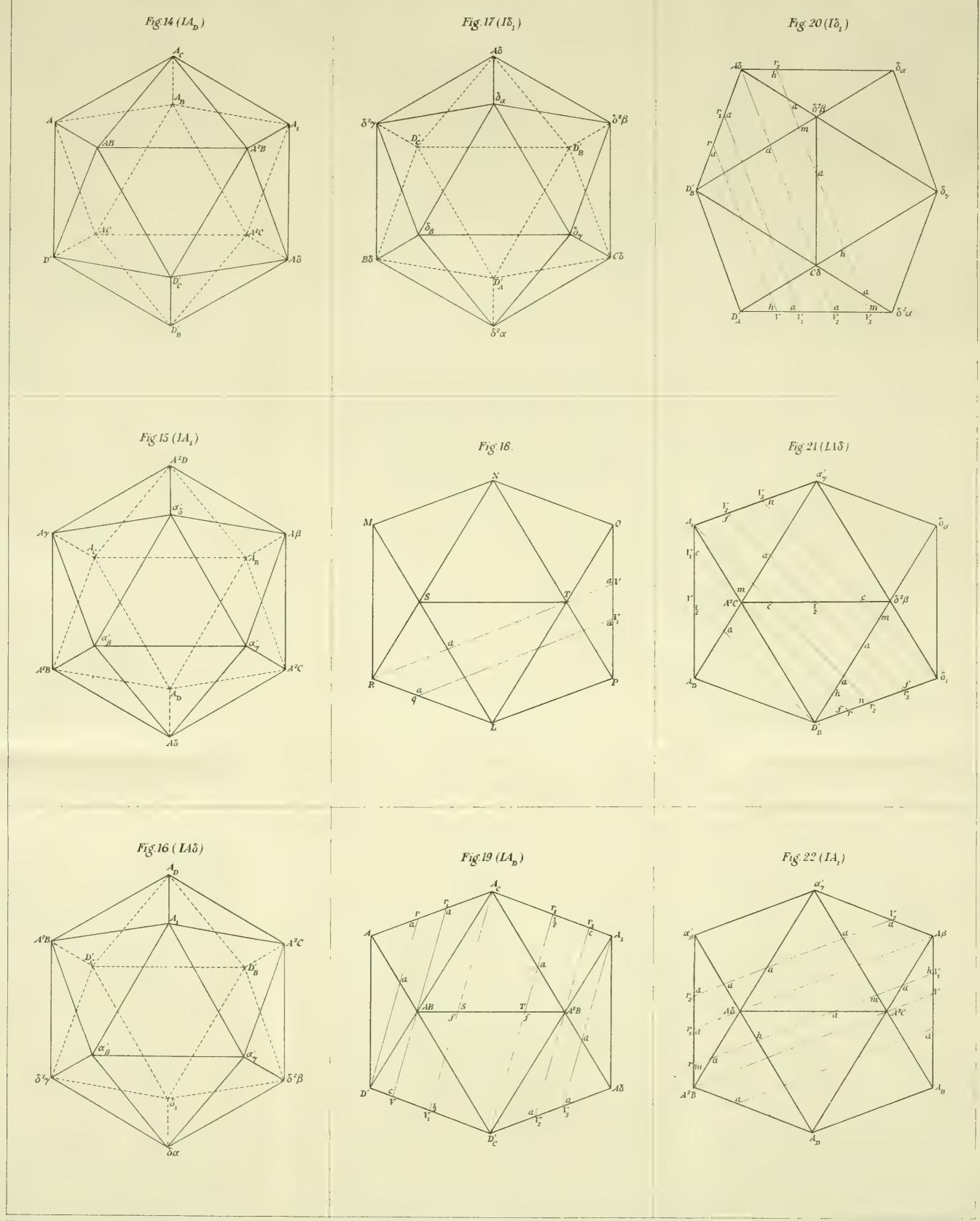
$$\begin{array}{c} (\textit{A}^{2}\textit{B}) \, (\gamma^{2}\delta)_{_{(33)}}, \, (\textit{A}^{2}\textit{C}) \, (\beta^{2}\delta)_{_{(30)}}, \, (\textit{A}^{2}\textit{D}) \, (\beta^{2}\gamma)_{_{(31)}}, \\ (\textit{A}^{2}\textit{B}) \, (\gamma\delta^{2})_{_{(34)}}, \, (\textit{A}^{2}\textit{C}) \, (\beta\delta^{2})_{_{(10)}}, \, (\textit{A}^{2}\textit{D}) \, (\beta\gamma^{2})_{_{(32)}}, \\ (\textit{B}^{2}\textit{C}) \, (\omega^{2}\delta), \quad (\textit{B}^{2}\textit{D}) \, (\omega^{2}\gamma), \quad (\textit{C}^{2}\textit{D}) \, (\omega^{2}\beta), \\ (\textit{B}^{2}\textit{C}) \, (\omega\delta^{2}), \quad (\textit{B}^{2}\textit{D}) \, (\omega\gamma^{2}), \quad (\textit{C}^{2}\textit{D}) \, (\omega\beta^{2}), \\ (\textit{AB}^{2}) \, (\gamma^{2}\delta)_{_{(27)}}, \, (\textit{A}\textit{C}^{2}) \, (\beta^{2}\delta)_{_{(17)}}, \, (\textit{A}\textit{D}^{2}) \, (\beta^{2}\gamma)_{_{(21)}}, \\ (\textit{AB}^{2}) \, (\gamma\delta^{2})_{_{(29)}}, \, (\textit{A}\textit{C}^{2}) \, (\beta\delta^{2})_{_{(15)}}, \, (\textit{A}\textit{D}^{2}) \, (\beta\gamma^{2})_{_{(23)}}, \\ (\textit{B}\textit{C}^{2}) \, (\omega^{2}\delta), \quad (\textit{B}\textit{D}^{2}) \, (\omega^{2}\gamma), \quad (\textit{C}^{\prime}\textit{D}^{2}) \, (\omega^{2}\beta), \\ (\textit{B}\textit{C}^{2}) \, (\omega\delta^{2}), \quad (\textit{B}\textit{D}^{2}) \, (\omega\gamma^{2}), \quad (\textit{C}^{\prime}\textit{D}^{2}) \, (\omega\beta^{2}). \end{array}$$

<sup>(6</sup> February 1900).



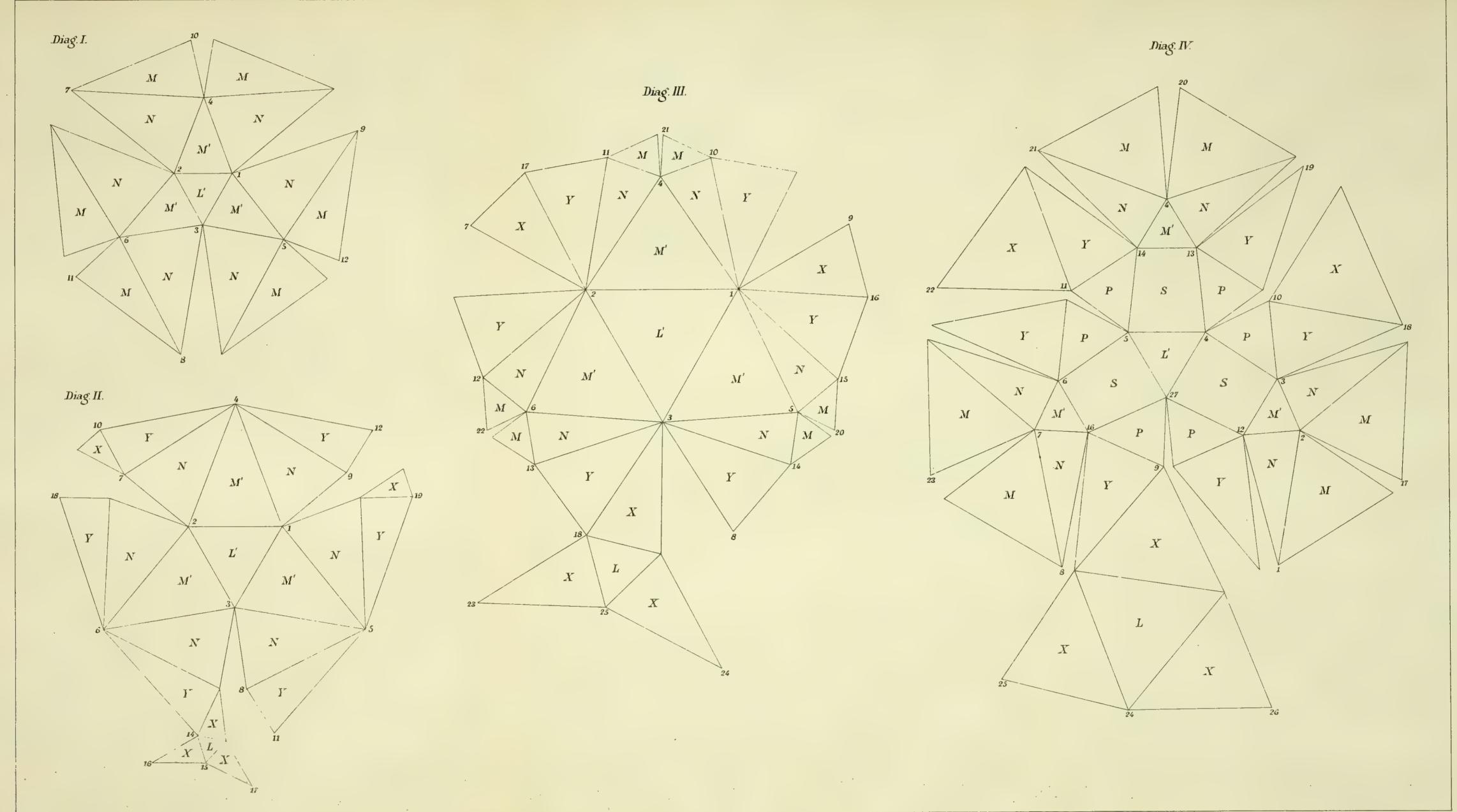




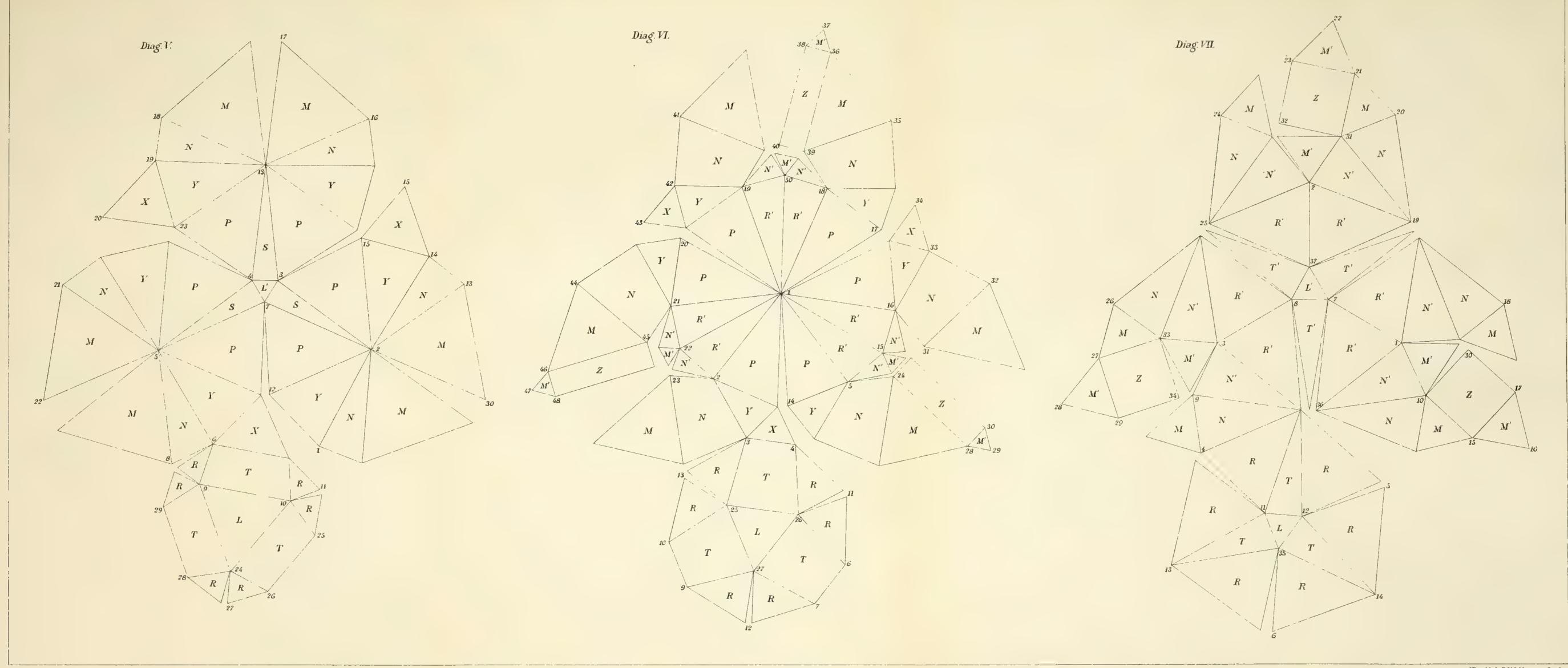


Verhand.Kon. Akad. v. Wetensch. (1º Sectie). Dl. VII.

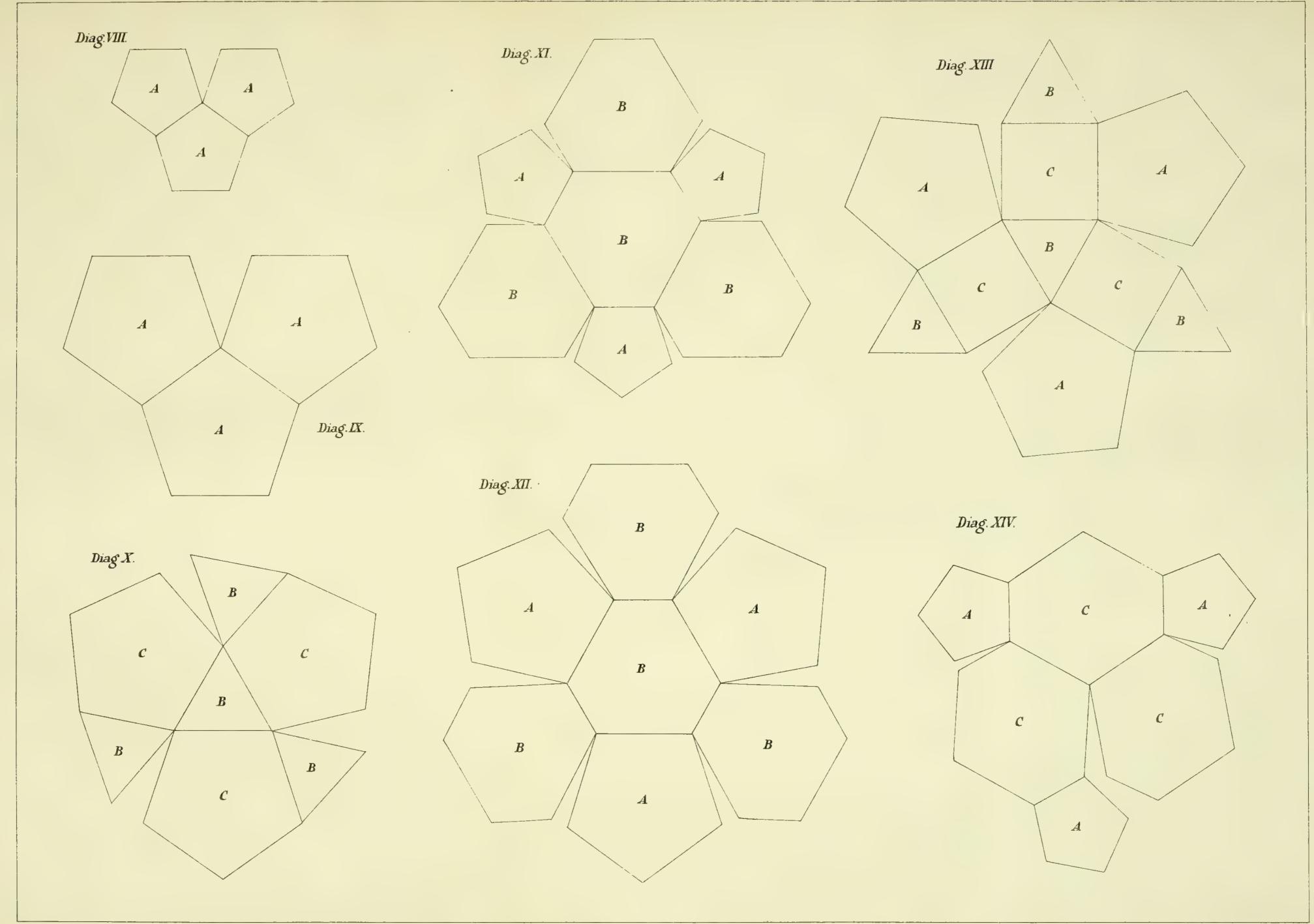






















# Les hyperquadriques dans l'espace à quatre dimensions.

(Étude de géométrie énumérative)

PAR

## P. H. SCHOUTE.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

Deel VII. N°. 4.

AMSTERDAM, JOHANNES MÜLLER. Juni 1900.



# Les hyperquadriques dans l'espace à quatre dimensions.

(Étude de géométrie énumérative)

PAR

# P. H. SCHOUTE.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

Deel VII. N°. 4.

AMSTERDAM, JOHANNES MÜLLER. 1900.



# Les hyperquadriques dans l'espace à quatre dimensions.

(ÉTUDE DE GÉOMÉTRIE ÉNUMÉRATIVE)

PAR

#### P. H. SCHOUTE.

Dans un travail paru en 1894 dans le tome 45 des *Mathematische Annalen* M. H. Schubert a développé dans toute généralité les formules qui font connaître en un espace  $E_n$  à n dimensions les nombres des espaces courbes du second ordre à p dimensions satisfaisant à n (p+2) —  $\frac{1}{2}$  p (p+1) conditions simples. En parcourant ce travail on ne sait pas ce qu'il faut y admirer le plus, ou bien la conception ingénieuse de la théorie ou bien l'assiduité démontrée dans l'application de cette théorie au cas n=4, p=3. En effet, le mémoire se termine par un tableau de plusieurs pages contenant les 344 nombres des hyperquadriques en  $E_4$  satisfaisant à quatorze conditions simples, tandis que l'évaluation du nombre pris pour exemple donnée in extenso (pp. 197 et 198) exige à elle seule environ une heure.

Par rapport à la géométrie énumérative des hyperquadriques en  $E_n$  le mémoire cité du géomètre éminent de Hambourg forme le couronnement de l'édifice dont Chasles, M. H. G. Zeuthen et M. Schubert lui-même ont posé les fondements. Dans son œuvre trop peu connu "Kalkül der abzählenden Geometrie" (Leipzig, Teubner, 1879) le dernier a déjà codifié les lois générales de cette nouvelle géométrie et en développé l'application la plus complète, celle aux nombres de quadriques satisfaisant à neuf conditions simples (comparez aussi le mémoire de 1870 dans le tome 71 du Journal de Crelle). Mais il y a encore une grande distance entre cette œuvre magistrale de 1879 et le mémoire de 1894, parce

que dans le dernier le nombre indéfini n des dimensions de l'espace  $E_n$  qui porte les figures étudiées, et le nombre indéfini p des dimensions de ces figures entrent dans les résultats. On saisira la portée considérable de ce progrès par l'exemple suivant donné par Schubert lui-même. On sait que dans un plan donné (n=2) il y a une conique qui touche cinq droites données, que dans un espace tridimensional donné (n=3) il y a quatre coniques qui touchent huit plans donnés, que dans un espace quadridimensional donné (n=4) il y a vingt coniques qui touchent onze espaces donnés et que le terme suivant de cette série de coniques est cent douze. Mais la loi générale, d'après laquelle un  $E_n$  donné contient un nombre  $\frac{2^{n-1}(2n-3)!}{n!(n-2)!}$  de coniques qui touchent 3n-1 espaces

 $E_{n-1}$  donnés en cet  $E_n$ , ne peut pas encore être devinée même, si l'on ne sait que les nombres 1, 4, 20, 112 de coniques correspondant aux valeurs successives 2, 3, 4, 5 de n. Et en ce cas il n'y a qu'une inconnue n en jeu, tandis que les formules de Schubert en contiennent deux, n et p.

Quoique la géométrie énumérative des êtres du second ordre en  $E_n$  est donc depuis six années une théorie tant soit peu achevée, nous nous proposons de déduire dans les pages suivantes d'une manière directe les nombres en rapport avec les hyperquadriques à eux seuls. Si l'on désire se borner au cas n=4, cette déduction a bien des avantages sur celle basée sur les considérations beaucoup plus difficiles du cas général d'un n quelconque. Notamment elle est plus simple pour deux raisons. Seulement une de ces raisons est manifeste dans l'exemple cité: la peine de la déduction du nombre 20 des coniques en  $E_4$  disparait en comparaison de celle qui mène à la formule générale du nombre de coniques correspondant à un n quelconque. Mais dans le cas des formules de M. Schubert une seconde raison s'y joint: la peine de l'évaluation du nombre correspondant à des valeurs données de u et p après la substitution de ces valeurs dans les formules. En vérité, ces formules donnent les nombres en question en forme d'une somme d'un grand nombre de produits, ce qui emporte deux désavantages quand il s'agit d'un cas particulier n = 4. D'abord la réduction de la somme au nombre cherché est un travail assez ennuyeux; mais ce qui est plus grave, c'est qu'on obtient les nombres cherchés sans indice d'une relation mutuelle, ce qui implique que chacun de ces nombres exige une évaluation. Au contraire, en suivant en E4 le chemin correspondant à celui que M. Schu-BERT a frayé en  $E_3$  dans son œuvre de 1879, on obtient les nom

bres cherchés dans leur dépendance mutuelle, ce qui abrège considérablement le travail.

Les instruments dont nous nous servirons dans ce qui suit, se réduisent à deux principes fondamentaux, le principe de correspondance de Chasles dans sa forme la plus simple et le principe de la conservation du nombre. Pour faciliter la lecture de notre étude nous donnons ici l'énoncé de ces deux principes qui forment, en effet, la base de toute la géométrie énumérative.

Le principe de la conservation du nombre peut être formulé de la manière suivante: "Si un nombre infini d'ordre de multiplicité "p (p=0,1,2, etc.) dépendant de quelques figures données conserve "son ordre d'infinité p, quand on varie d'une manière déterminée "les rapports mutuels de position de ces figures, ce nombre ne "change pas du tout." Ordinairement on en fait ressortir la signification par l'exemple très connu des deux transversales communes de quatre droites en  $E_3$  qui se croisent, où p=0; si l'on remplace ces quatres droites par deux couples de droites qui se coupent, on trouve encore deux transversales communes, la jonction des deux points d'intersection de ces couples et l'intersection de leurs plans. En dernière analyse la démonstration de ce principe extrêmement fertile repose sur la possibilité de passer de la position originale des figures données à toute autre position par une succession de déplacements et de déformations infiniments petits.

La rédaction de ce travail nous a servi nous-même comme sujet d'étude de la géométrie énumérative; nous le publions dans l'espoir d'éveiller l'envie de se familiariser avec les belles recherches de M. Schubert, sans lesquelles — nous l'avouons volontiers — il nous aurait été impossible d'atteindre le but proposé 1).

<sup>&#</sup>x27;) Il est singulier qu'une traduction française du travail principal de M. Schubert ou bien la publication d'un travail analogue français se fait encore attendre.

#### 1. Notations de la symbolique.

Par préférence nous représentons par a un point, par b une droite, par c un plan, par d un espace. De plus nous nous imaginons que ces symboles indiquent en même temps une condition simple imposée à la figure correspondante et le nombre de ces figures satisfaisant à cette condition. Ainsi, s'il s'agit des points d'une droite donnée, a indique que le point considéré se trouve en un espace donné et l'équation a=1 exprime qu'il y a toujours un point qui satisfait à cette condition. De la même manière b, c, d indiquent successivement qu'une droite considérée coupe un plan donné, qu'un plan considéré coupe une droite donnée et qu'un espace considéré passe par un point donné. Ces quatre conditions sont en  $E_4$  les seules conditions simples de position qu'on peut imposer aux quatre figures élémentaires: point, droite, plan et espace.

Les conditions multiples de position relative s'expriment à l'aide des lettres a, b, c, d munies d'un indice. Ainsi le symbole  $a_c$  impose au point considéré la condition double de se trouver dans un plan donné; l'identité  $a^2 = a_c$  exprime que tous les points qui se trouvent à la fois en deux espaces donnés, sont situés en même temps dans un plan donné, le plan d'intersection de ces deux espaces.

Par des majuscules nous désignons des éléments donnés; ainsi A désigne un point donné, etc.

Voici le système complet des symboles avec les conditions qu'ils représentent:

```
point d'un D,
\alpha
               B.
ab
               C.
de
Ъ
    droite s'appuyant sur un C,
          par un A,
b_a
          s'appuyant sur un B,
6,
          d'un C,
b_c
b_d
               C, par un A en C,
b_s
            ,, D, ,, ,, D,
b_n
                D, s'appuyant sur un B de D.
    plan s'appuyant sur un B,
        par un A,
c_a
       B,
c_b
        situé dans un même espace avec un C,
```

#### 2. Relations entre les symboles.

Le tableau suivant classifie les symboles indiqués d'après le nombre des conditions simples qu'ils représentent:

Entre ces symboles, leurs produits et leurs puissances il existe un grand nombre de relations. Pour le point et l'espace ces relations ne sont que des identités bien simples; en effet nous avons:

Pour le point

$$egin{aligned} 1 \ldots & a, \ 2 \ldots & a_c \equiv a^2, \ 3 \ldots & a_b \equiv a a_c \equiv a^3, \ 4 \ldots & A \equiv a_c^2 \equiv a a_b \equiv a^2 a_c \equiv a^4. \end{aligned}$$

Pour l'espace

1.... 
$$d$$
,  
2....  $d_b \equiv d^2$ ,  
3....  $d_c = dd_b - d^3$ ,  
4....  $D \equiv d_b^2 \equiv dd_c \equiv d^2d_b \equiv d^4$ .

Dans les cas de la droite et du plan nous avons à distinguer entre identité et égalité. La relation  $b_d^2 \equiv b_c$  est une identité; car chaque droite qui se trouve à la fois en deux espaces donnés, se trouve de même dans un plan donné, le plan d'intersection de ces deux espaces. Au contraire les trois relations  $b^2 = b_b + b_d$ ,  $bb_b = b_a + b_e$ ,  $b_b^2 = b_c + b_n$  sont des égalités qui exigent une démonstration; on les obtient en appliquant d'une manière convenable le

principe de la conservation du nombre. En supposant que les deux plans de la condition double  $b^2$  se trouvent dans un même espace, le nombre quadruplement infini des droites satisfaisant à cette condition se divise en deux classes distinctes de la même multiplicité d'infinité, celle des droites qui s'appuient sur l'intersection des deux plans sans qu'il soit nécessaire qu'elles se trouvent dans l'espace de ces plans, et celle des droites qui se trouvent dans l'espace de ces plans sans qu'il soit nécessaire qu'elles en coupent l'intersection. Encore, en supposant que le plan et la droite de la condition triple bb, fassent partie d'un même espace, le nombre triplement infini des droites qui satisfont à cette condition, se décompose en deux catégories distinctes d'infinité triple, celle des droites qui passent par le point d'intersection des deux éléments donnés sans qu'il soit nécessaire qu'elles se trouvent dans l'espace de ces éléments, et celle des droites qui coupent la droite donnée et le plan donné en deux points différents. Et enfin, en supposant que les deux droites de la condition quadruple  $b_h^2$  se coupent, on trouve de la même manière la dernière des équations mentionnées.

A l'aide des trois égalités fondamentales que nous venons de démontrer, et de plusieurs identités évidentes on dresse sans peine le tableau des relations entre les conditions à imposer à une droite. Pour faciliter ce procès nous énumérons d'abord les différents symboles b et leurs combinaisons, classifiés d'après le nombre des conditions simples auxquelles ils équivalent.

On aperçoit que nous avons distingué les symboles en symboles primaires b,  $b_b$ ,  $b_d$ , etc. et symboles composés  $b^2$ ,  $bb_b$ , etc. Comme le montre le tableau suivant les symboles composés sont des combinaisons linéaires des symboles primaires de même portée; nous les classifions d'après la puissance de b.

Droite

$$\begin{array}{ccc}
1 & b. \\
2 & b^2 = b_b + b_d.
\end{array}$$

$$3 | bb_b = b_a + b_e, bb_d \equiv b_e; \quad b^3 = b (b_b + b_d) = b_a + 2 b_e.$$

$$\begin{array}{l}
b_b^2 = b_c + b_n, \ b_b b_d \equiv b_n, \ b_d^2 \equiv b_c; \quad bb_a \equiv b_n, \ bb_e \equiv b_b^2 = b_c + b_n; \\
b^2 b_b = (b_b + b_d) \ b_b = b_c + 2 \ b_n, \ b^2 b_d = (b_b + b_d) \ b_d = b_c + b_n; \quad b^4 = (b_b + b_d)^2 = 2 \ b_c + 3 \ b_n.
\end{array}$$

$$\begin{array}{l} \textbf{6} & b_{b}b_{c} \equiv 0, \ b_{b}b_{n} = B, \ b_{c}b_{d} \equiv B, \ b_{d}b_{n} \equiv 0, \ b_{a}^{\ 2} \equiv B, \ b_{a}b_{e} \equiv 0, \ b_{e}^{\ 2} \equiv B, \\ b_{b}^{\ 3} \equiv B, \ b_{b}^{\ 2}b_{d} = B, \ b_{b}b_{d}^{\ 2} \equiv 0, \ b_{d}^{\ 3} \equiv B; \quad bb_{s} \equiv B, bb_{a}b_{b} \equiv B, \ bb_{a}b_{d} \equiv 0, \\ bb_{b}b_{e} \equiv B, bb_{d}b_{e} = B; \quad b^{2}b_{c} = (b_{b} + b_{d}) \ b_{c} = B, \ b^{2}b_{n} = (b_{b} + b_{d})b_{n} = B, \\ b^{2}b_{b}^{\ 2} = (b_{b} + b_{d}) \ b_{b}^{\ 2} = 2 \ B, \ b^{2}b_{b}b_{d} = (b_{b} + b_{d}) \ b_{b}b_{d} = B, \ b^{2}b_{d}^{\ 2} = \\ (b_{b} + b_{d}) \ b_{d}^{\ 2} = B; \quad b^{3}b_{n} = (b_{a} + 2 \ b_{e}) \ b_{a} = B, \ b^{3}b_{e} = (b_{a} + 2 \ b_{e}) \ b_{e} = \\ 2 \ B; \quad b^{4}b_{b} = (2 \ b_{c} + 3 \ b_{n}) \ b_{b} = 3 \ B, \ b^{4}b_{d} = (2 \ b_{c} + 3 \ b_{n}) \ b_{d} = 2 \ B; \\ b^{6} = (b_{b} + b_{d})^{3} = 5 \ B. \end{array}$$

A l'aide des considérations corrélatives on trouve d'abord le tableau suivant des relations entre les conditions à imposer à un plan.

Ensuite on obtient le tableau suivant indiquant comment les symboles composés s'expriment à l'aide des symboles primaires.

Plan

$$\begin{vmatrix} c \\ c \end{vmatrix} c^{2} = c_{n} + c_{c}.$$

$$\begin{vmatrix} c \\ c \\ c \end{vmatrix} = c_{n} + c_{c}.$$

$$\begin{vmatrix} c \\ c \\ c \end{vmatrix} = c_{e}, cc_{c} = c_{d} + c_{e}; \quad c^{3} = c (c_{n} + c_{c}) = c_{d} + 2 c_{e}.$$

$$\begin{vmatrix} c \\ c \\ c \end{vmatrix} = c_{b}, c_{a}c_{c} \equiv c_{n}, c_{c}^{2} = c_{b} + c_{n}; \quad cc_{d} \equiv c_{n}, cc_{e} \equiv c_{c}^{2} = c_{b} + c_{n};$$

$$\begin{vmatrix} c^{2}c_{n} = (c_{n} + c_{c}) c_{n} = c_{b} + c_{n}, c^{2}c_{c} = (c_{n} + c_{c}) c_{c} = c_{b} + 2 c_{n};$$

$$\begin{vmatrix} c^{4}c_{n} = c_{n} + c_{n} \end{vmatrix} = c_{n} + c_{n} +$$

A la plume courante nous insistons encore sur quelques uns des résultats que nous venons de déduire.

On a  $b_ab_a\equiv 0$  et  $b_ab_e\equiv 0$ . Car en général le point donné A de la condition  $b_a$  ne se trouve pas dans l'espace donné D de la condition  $b_a$  ou  $b_e$ .

On a  $b_b b_a^2 \equiv b_b b_c \equiv 0$ . Car en général la droite donnée B de la condition  $b_b$  ne se trouve pas dans le plan donné C de la condition  $b_c$ .

On a  $b_d b_n \equiv 0$ . Car en général l'espace donné D de la condition  $b_d$  ne passe pas par le point donné A commun aux droites qui satisfont à la condition  $b_n$ .

Enfin on a  $b_b^3 \equiv B$ . Car la droite qui rencontre trois droites données, est en même temps l'intersection des trois espaces déterminés par ces droites prises deux à deux.

Il va sans dire qu'on déduit les résultats corrélatifs  $c_a c_d \equiv 0$ ,  $c_a c_n \equiv 0$ ,  $c_a^2 c_c \equiv c_b c_c \equiv 0$ ,  $c_d c_e \equiv 0$  et  $c_c^3 \equiv C$  d'une manière complètement analogue.

### 3. Lieux géométriques en rapport avec les résultats trouvés.

L'énumération de tous les lieux géométriques en rapport avec les relations déduites équivaut à peu près à l'extension complète de la géométrie de position, comme M. Th. Reye l'a perfectionnée, à l'espace à quatre dimensions et tombe donc hors du cadre de ce travail. Tout ce que nous nous proposons ici c'est d'effleurer légèrement les lieux géométriques les plus simples en rapport avec les équations  $b^2b_b^2=2B$ ,  $b^3b_e=2B$ ,  $b^4b_d=2B$ ,  $b^4b_b=3B$ ,  $b^6=5B$  et les équations corrélatives, lieux géométriques que l'on obtient en omettant une ou plusieurs des conditions qui entrent dans le premier membre de ces équations. Mais avant d'y procéder il faut que nous intercalions une couple de remarques.

D'abord dans l'espace  $E_3$  à trois dimensions une courbe du second ordre est plane, à moins qu'elle ne dégénère en deux droites qui se croisent; car le plan mené par trois points pris au hasard sur cette courbe la coupe en un nombre de points surpassant l'ordre de la courbe, ce qui implique que ce plan contient la courbe entière, si elle est simple. Un raisonnement tout à fait analogue démontre qu'en  $E_4$  toute courbe simple du second ordre est plane, toute courbe simple du troisième ordre se trouve en un  $E_3$  et ce qui nous intéresse ici — qu'en E4 toute surface du second ordre se trouve dans un E3, à moins qu'elle ne consiste de deux plans à un seul point commun. En effet, si  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  sont quatre points quelconques non complanaires d'une surface du second ordre, le plan C par  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  coupe cette surface en un nombre de points non collinéaires surpassant l'ordre de la surface et en contient donc une infinité située sur une conique par  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ; ce qui implique que l'espace  $E_3$  par  $A_4$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  coupe la surface suivant cette conique et un point, et en contient donc une infinité double de points, etc. Ainsi l'ordre des surfaces qui ne se trouvent pas en un  $E_3$ , disons l'ordre des surfaces tordues, surpasse deux.

Ensuite, le coefficient de B dans le second membre de l'équation dont on déduit les lieux en question, représente toujours l'ordre du lieu, s'il s'agit d'une infinité de droites formant une surface. Mais, en général cela n'est plus le cas, si le lieu est un espace courbe. Ce point s'éclaireira suffisamment par les exemples que nous rencontrerons tout à l'heure. Qu'il suffise ici d'observer que l'espace courbe qui est le lieu des droites satisfaisant à l'ensemble des conditions  $b^2b_b$  que l'on déduit de l'équation  $b^2b_b^2 = 2B$  en omettant une des conditions  $b_b$ , et de l'équation  $b^4b_b = 3B$  en omettant deux des conditions b, ne saurait être à la fois de l'ordre deux et trois.

Si le lieu des droites satisfaisant à l'ensemble de conditions p admet q dimensions comme lieu de points, nous le représentons par le symbole  $(p)_q$ . Seulement pour q < 4 ce lieu sera un lieu proprement dit. Pour q = 4 il passe un nombre fini des droites du lieu par un point quelconque, pour q = 5 ou q = 6 les droites par un point quelconque forment une surface ou un espace courbe. Ici nous nous bornons aux cas q < 4.

$$\alpha) \ldots b^2 b_b^2 = 2B.$$

En omettant successivement une des conditions b, les deux conditions b ou une des conditions  $b_b$ , nous formons les lieux  $(bb_b^2)_2$ ,  $(b^2b_b)_3$ ; nous les examinons l'un après l'autre.

L'équation  $b^2b^2_b = 2B$  nous apprend que le lieu  $(bb_b^2)_2$  rencontre un plan quelconque en deux points. Donc  $(bb_b^2)_2$  est une surface du second ordre; d'après la première des deux remarques précédentes elle doit se trouver en un  $E_3$ . Et, en effet, chaque droite qui s'appuie sur les deux droites données  $B_1$ ,  $B_2$  des deux conditions  $b_b$ , se trouve dans l'espace D déterminé par  $B_1$ ,  $B_2$ ; elle s'appuie donc en même temps sur l'intersection  $B_3$  de cet espace et du plan C de la condition b; de manière que le lieu  $(bb_b^2)_2$  en D est le système réglé  $(B_1, B_2, B_3)$  dont  $B_1, B_2, B_3$  sont trois directrices.

Le lieu  $(b_b^2)_3$  forme dans l'espace D déterminé par les deux droites  $B_1$ ,  $B_2$  des deux conditions  $b_b$  la congruence la plus simple, c'est-à-dire la congruence (1,1) aux axes  $B_1$ ,  $B_2$ , et n'est donc plus un lieu proprement dit.

Enfin le lieu  $(b^2b_b)_3$  est en vérité un espace courbe du second ordre. Car, si  $C_1$ ,  $C_2$ , B,  $A_x$  représentent respectivement les deux plans des conditions b, la droite de la condition  $b_b$  et un point variable de cette droite, le plan d'intersection des espaces  $(A_x C_1)$ ,  $(A_x C_2)$  porte un faisceau de rayons au sommet  $A_x$  dont tous les éléments satisfont aux conditions posées; ainsi le lieu de ces droites est en même temps le lieu du plan d'intersection des espaces correspondants  $(A_x C_1)$ ,  $(A_x C_2)$  de deux faisceaux d'espaces qui sont en rapport projectif l'un avec l'autre, parce qu'ils sont en rapport perspectif avec la ponctuelle  $(A_x)$  des points  $A_x$  de B. Cet espace courbe  $(b^2b_b)_3$  possède donc la propriété particulière de contenir une infinité simple de plans.

$$\beta ) \dots b^3 b_o = 2B.$$

On obtient les deux lieux  $(b^2b_e)_2$  et  $(bb_e)_3$  en omettant successivement une ou deux des trois conditions b.

Le lieu  $(b^2b_e)_2$  est le système réglé  $(B_1, B_2, B_3)$  aux directrices  $B_1, B_2, B_3$ , quand ici  $B_1$  est la droite de la condition  $b_e$ , tandis que  $B_2$  et  $B_3$  sont les intersections de l'espace D de  $b_e$  avec les plans C des deux conditions b.

Le lieu  $(bb_e)_3$  est en D la congruence (1,1) aux axes  $B_1$ ,  $B_2$  et donc pas un lieu proprement dit.

$$\gamma$$
) ...  $b^4b_d=2B$ .

Ici nous avons à nous occuper des lieux  $(b^3b_d)_2$ ,  $(b^2b_d)_3$ ,  $(b^4)_3$ .

Le lieu  $(b^3b_d)_2$  est le système réglé  $(B_1, B_2, B_3)$  en D, où  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  sont les droites d'intersection de l'espace D de  $b_d$  avec les plans  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  des trois conditions b.

Le lieu  $(b^2b_d)_3$  est en D la congruence (1,1) aux axes  $B_4, B_2$ .

Enfin le lieu  $(b^4)_3$  est un espace courbe du troisième ordre. Car, si  $C_4$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  sont les plans des quatre conditions b, un espace quelconque  $D_x$  mené par  $C_4$  qui rencontre  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  suivant les droites  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  en contient une surface cubique, composée du système réglé  $(B_1, B_2, B_3)$  et du plan  $C_4$ . En effet, un point quelconque  $A_x$  de  $C_4$  détermine une droite unique faisant partie du lieu  $(b^2b_d)_3$ , l'intersection des trois espaces  $(A_xC_1)$ ,  $(A_xC_2)$ ,  $(A_xC_3)$ ; donc  $C_4$  appartient une fois à l'intersection considérée.

C'est à ce dernier lieu que s'applique la seconde des deux remarques précédentes. L'équation  $b^4b_d = 2B$  fait voir qu'un espace D quelconque contient deux des droites qui satisfont à l'ensemble des conditions  $b^4$ ; cela est en règle, car les quatre droites d'intersection de D avec les plans  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  admettent deux

transversales communes. Mais cela n'implique nullement que le lieu  $(b^4)_3$  lui-même doit être du second ordre. Car l'espace D en contient, à côté de ces deux transversales qui s'y trouvent en entier, une infinité double de points d'intersection avec les droites satisfaisant à  $b^4$ , non situées en D. Un espace quelconque D coupe le lieu  $(b^4)_3$  suivant une surface simple du troisième ordre qui contient les deux transversales, voilà tout.

Il est intéressant à étudier la correspondance des points d'intersection  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  d'une même droite variable  $B_x$  du lieu  $(b^4)_3$ avec les plans  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ . Les points  $A_1$  et  $A_2$  se correspondent un à un; donc la correspondance entre ces points est une transformation de Cremona. Si  $B_1$  et  $B_2$  sont deux droites quelconques, la première de  $C_1$  et la seconde de  $C_2$ , on trouve que deux des droites  $B_x$  qui s'appuient sur  $B_4$ , rencontrent  $B_2$ , eu égard à l'équation  $b^2b_b^2 = 2B$ ; donc, si  $A_1$  décrit en  $C_1$  la droite  $B_1$ ,  $A_2$  parcourt en  $C_2$  une conique, en d'autres termes: la transformation de Cremona est une transformation quadratique. Nous cherchons les trois points fondamentaux du plan C<sub>1</sub> par rapport au plan  $C_2$ . Évidemment les points d'intersection  $A_{1,3}$  et  $A_{1,4}$  de  $C_1$ avec  $C_3$  et  $C_4$  sont deux de ces points; car par chacun de ces points il passe une infinité de droites B<sub>x</sub> situées dans un même plan, celles par  $A_{1,3}$  dans le plan d'intersection des deux espaces  $(A_{1,3} \ C_2)$ ,  $(A_{1,3} \ C_4)$ , celles par  $A_{1,4}$  dans le plan d'intersection des deux espaces  $(A_{1.4} C_2)$ ,  $(A_{1.4} C_3)$ . Et le troisième point fondamental est le point d'intersection  $A_{2,3,4}$  de  $C_1$  avec le plan  $C_{2,3,4}$ déterminé par les points d'intersection  $A_{3,4}$ ,  $A_{2,4}$ ,  $A_{2,3}$  des trois plans  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  pris deux à deux, chaque droite par  $A_{2,3,4}$  en  $C_{2,3,4}$  coupant à la fois la droite  $A_{2,4}$   $A_{2,3}$  de  $C_2$ , la droite  $A_{3,4}$   $A_{2,3}$ de  $C_3$  et la droite  $A_{3,4}$   $A_{2,4}$  de  $C_4$ .

$$\delta$$
) . . . .  $b^4b_b=3B$ .

Ici il s'agit des lieux  $(b^3b_b)_2$ ,  $(b^2b_b)_3$ ,  $(b^4)_3$  dont nous n'avons à étudier que le premier, le second figurant sous  $\alpha$ ) et le dernier sous  $\gamma$ ).

Si  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  et B sont les plans des trois conditions b et la droite de la condition  $b_b$ , il est évident que le lieu  $(b^3b_b)_2$  est en même temps le lieu de la droite d'intersection  $B_x$  des espaces correspondants  $(A_xC_1)$ ,  $(A_xC_2)$ ,  $(A_xC_3)$  de trois faisceaux d'espaces projectifs, où  $A_x$  est un point variable de B, ces faisceaux d'espaces étant en rapport projectif l'un avec l'autre, parce qu'ils sont en rapport perspectif avec la ponctuelle  $(A_x)$  des points  $A_x$  de B;

ce lieu est donc effectivement une surface cubique tordue. Car un espace D coupe les trois faisceaux d'espaces projectifs suivant trois faisceaux de plans projectifs, et ces trois faisceaux de plans engendrent une cubique gauche.

D'après l'équation  $b^2b_b^2=2B$  une droite quelconque du plan  $C_1$  rencontre deux droites  $B_x$  du lieu  $(b^3b_b)_2$ ; donc chacun des trois plans  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  contient une conique faisant partie du lieu. La conique en  $C_1$  passe par les points d'intersection  $A_{1,2}$ ,  $A_{1,3}$  dece plan avec  $C_2$  et  $C_3$ , etc.

$$\epsilon$$
) ...  $b^6 = 5B$ .

Ici l'on trouve  $(b^5)_2$  et  $(b^4)_3$  dont seulement le premier lieu reste à étudier. D'après l'équation  $b^6 = 5B$  la surface  $(b^5)_2$  est du cinquième ordre, d'après l'équation  $b^4b_b = 3B$  chacun des plans des cinq conditions b la coupe suivant une cubique. La cubique en  $C_1$  passe par les points d'intersection  $A_{1,i}$  (i=2,3,4,5) de ce plan avec les quatre autres.

Les cubiques que nous venons de trouver, sont-elles des courbes rationnelles ou des courbes dont le genre est l'unité? Dans le premier cas il faut que le lieu  $(b^4)_3$  étudié sous  $\gamma$ ) admette un plan double, afin que ce lieu soit coupé par un plan quelconque  $C_5$  suivant une cubique à point double. Mais il est évident que le lieu  $(b^4)_3$  n'admet pas de plan double. Car la supposition qu'il en fit autant, implique que chaque espace couperait ce lieu suivant une surface cubique, tandis que nous avons déjà remarqué que chaque espace D mené par le plan  $C_4$  en contient le plan  $C_4$  et un système réglé tout à fait indépendant de ce plan. Donc les cubiques dont il s'agit, sont des courbes du genre 1.

*Résumé*. Les lieux nouveaux qui se sont présentés, sont  $(b^2b_b)_3^2$ ,  $(b^4)_3^3$ ,  $(b^3b_b)_2^3$ ,  $(b^5)_2^5$ , où les petites chiffres en haut indiquent l'ordre. Nous y ajoutons tout de suite les enveloppes corrélatives  $(c^2c_c)_3^2$ ,  $(c^4)_3^3$ ,  $(c^3c_c)_2^3$ ,  $(c^5)_2^5$ .

#### 1. Combinaisons simples des éléments.

Nous considérons maintenant quelques figures assez simples qu'on obtient en combinant deux, trois ou quatre éléments différents d'une telle manière que tous ces éléments se portent l'un l'autre.

La figure la plus simple de cette catégorie est composée d'une

droite portant un point; nous la représentons par le symbole  $(a, b)_7$ , en indiquant par l'indice 7 qu'elle peut satisfaire à sept conditions simples. En rapport avec cette notation nous disons qu'une combinaison est à indice p, quand elle peut satisfaire à p conditions simples au plus. Ainsi l'on a trois combinaisons binaires à indice 7, trois combinaisons binaires à indice 8, quatre combinaisons ternaires à indice 9 et une seule combinaison quaternaire à indice 10; ce sont

$$(ab)_7$$
,  $(ad)_7$ ,  $(cd)_7$ ,  
 $(ac)_8$ ,  $(bc)_8$ ,  $(bd)_8$ ,  
 $(abc)_9$ ,  $(abd)_9$ ,  $(acd)_9$ ,  $(bcd)_9$ ,  
 $(abcd)_{10}$ .

Nous les examinons l'une après l'autre, d'abord pour nous exercer dans l'usage des relations trouvées au numéro 2 et ensuite comme introduction aux combinaisons à répétition qui suivent dans le numéro 5.

### z).... Les combinaisons binaires.

 $a_1$ . La figure  $(ab)_7$  admet la formule de réduction  $ab = a^2 + b_d$ . En effet, si l'on suppose que le plan C de la condition b se trouve dans l'espace D de la condition a, on trouve que le système quintuplement infini des figures  $(ab)_7$  qui satisfont à la condition double ab, se divise en deux classes différentes. Une de ces classes consiste des droites b qui coupent D en un point quelconque de C, ce point y figurant comme point a; ces figures satisfont à la condition  $a_c = a^2$ . L'autre classe comprend les droites en D, le point d'intersection avec le plan C faisant emploi de point a; ces figures satisfont à la condition  $b_a$ . En écrivant l'équation démontrée dans la forme  $a^2 = ab - b_a$  on voit tout de suite qu'elle nous permet d'exprimer les conditions  $a^2$ ,  $a^3$ ,  $a^4$  par un ensemble de conditions ne contenant qu'au premier degré la condition a. Ainsi l'on obtient:

$$\begin{aligned} &a_c = a^2 = ab - b_d \,, \\ &a_b = a^3 = a \; (ab - b_d) = b \; (ab - b_d) - ab_d = a \; (b^2 - b_d) - b \; b_d = ab_b - b_e \,, \\ &A = a^4 = a(ab_b - b_d) = b_b(ab - b_d) - ab_c = a(bb_b - b_c) - b_bb_d = ab_a - b_c \,. \end{aligned}$$

Donc on trouve pour les combinaisons complètes des symboles primaires:

$$aB = 1$$
,  
 $a^{2}b_{s} = (ab - b_{d}) b_{s} = 1$ ,  
 $a^{3}b_{c} = (ab_{b} - b_{e}) b_{c} = 0$ ,  
 $a^{3}b_{n} = (ab_{b} - b_{e}) b_{n} = 1$ ,  
 $Ab_{a} = (ab_{a} - b_{n}) b_{a} = 1$ ,  
 $Ab_{c} = (ab_{c} - b_{n}) b_{c} = 0$ .

Ces résultats très simples nous suggèrent une remarque qui nous sera utile. Tous les symboles se réduisent à deux termes dont le premier contient a au premier degré, tandis que le second ne contient que des conditions se rapportant à la droite b. En bien, aussitôt qu'il s'agit de la détermination d'un nombre fini de figures le second terme s'annule, parce qu'il impose une condition septuple à la droite b qui est de l'indice six. Ainsi dans le cas de  $a^2b_s$  le terme  $b_db_s$  disparait, etc.

Il est inutile de faire connaître tous les autres nombres. Donc nous ne mentionnons que les combinaisons pures de puissances

$$ab^6 = 5 \ aB = 5, \ a^2b^5 = 5 \ a^2b_s = 5,$$
  
 $a^3b^4 = a^3 (2 \ b_c + 3b_n) = 3,$   
 $a^4b^3 = A (b_a + 2b_c) = 1.$ 

 $\alpha_2$ . La figure  $(ad)_7$  n'obéit pas à une formule de réduction. On n'y rencontre que les deux ensembles complets  $a^3D$ ,  $Ad^3$ , chacun desquels est égal à l'unité.

 $\alpha_3$ . En  $E_4$  la figure  $(cd)_7$  est la figure corrélative de  $(ab)_7$ . On a donc:

$$egin{aligned} d_b &= d^2 = cd - c_o, \ d_c = d^3 = c_c d - c_e, \ D = d^4 = c_d d - c_n, \ Cd &= 1, \ c_s d^2 = 1, \ c_b d^3 = 0, \ c_n d^3 = 1, \ c_d \ D = 1, \ c_e D = 0, \ c^6 d = 5, \ c^5 d^2 = 5, \ c^4 d^3 = 3, \ c^3 d^4 = 1. \end{aligned}$$

 $a_{4}$ . La figure  $(ac)^{8}$  donne lieu aux combinaisons complètes  $a_{c}C$ ,  $a_{b}c_{s}$ ,  $Ac_{b}$ ,  $Ac_{n}$  de symboles primaires. Elle n'admet pas de formule de réduction, ce qui n'empèche pas qu'on trouve immédiatement

$$a_c C = 1$$
,  $a_b c_s = 1$ ,  $A c_b = 1$ ,  $A c_n = 0$ 

et donc aussi

$$a^2c^6 = 5$$
,  $a^3c^5 = 5$ ,  $a^4c^4 = 2$ .

Nous y ajoutons

$$a^4c^2c_c = 1$$
,  $a^3c^3c_c = 3$ ,  $a^2c^4c_c = 3$ ,  $a^4c\ c_d = 0$ ,  $a^3c^2c_d = 1$ ,  $a^2c^3c_d = 1$ ,

ce qui nous sera utile tout-à-l'heure.

 $\alpha_5$ . La figure  $(bc)_8$  admet les combinaisons complètes de symboles primaires

$$b_bC, b_dC; b_ac_s, b_ec_s; b_cc_b, b_cc_n, b_nc_b, b_nc_n; b_sc_d, b_sc_e; Bc_a, Bc_e.$$

On trouve sans peine les deux tableaux

$$egin{aligned} b_b C &= 0 = B c_c, & b_a C &= 1 = B c_a, \ b_a c_s &= 0 = b_s c_a, & b_e c_s &= 1 = b_s c_e, \ b_c c_b &= 0, \quad b_c c_n = 1 = b_n c_b, \quad b_n c_n = 0 \end{aligned}$$

et

$$\begin{array}{ll} b^2c^6=5\;(b_b+b_d)\;C=&5=b^6c^2,\\ b^3c^5=5\;(b_a+2\;b_e)\;c_s=10=b^5c^3,\\ b^bc^4=(2\;b_c+3\;b_n)\;(2c_b+3\;c_n)=12 \end{array}$$

qui s'accordent avec la loi de la dualité.

En supposant que le plan C de la condition b passe par la droite B de la condition c on trouve la relation  $bc = b_b + c_c$ . Elle mène aussi aux nombres  $b^2c^6$ , etc. que nous venons de déduire. Ainsi l'on a:

$$b^4c^4 = b_b^4 + 4 b_b^3 c_c + 6 b_b^2 c_c^2 + 4 b_b c_c^3 + c_c^4$$

ce qui fait retrouver la valeur 12. En effet, d'abord on a  $b_b^4 = 0$  et  $c_c^4 = 0$ , les figures b et c d'indice six ne pouvant pas satisfaire à un ensemble de huit conditions simples. Ensuite on a  $b_b^3 c_c = Bc_c = 0$  et  $b_b c_c^3 = b_b C = 0$ , parce que la droite B de  $Bc_c$  ne recontre pas le plan C de la condition  $c_c$ , etc. Et enfin

$$b_b^2 c_c^2 = (b_c + b_n) (c_b + c_n) = 2.$$

 $\alpha_6$ . La figure  $(bd)_8$  est en  $E_4$  la figure corrélative de  $(ac)_8$ . On a donc:

$$Bd_b=1, \quad b_sd_c=1, \quad b_cD=1, \quad b_nD=0 \ b^4d^4=2, \quad b^5d^3=5, \quad b^6d^2=5.$$

## $\beta$ ).... Les combinaisons ternaires.

 $\beta_1$ . La figure  $(abc)_1$  est soumise aux deux relations

$$ab = a^2 + b_d$$
,  $bc = b_b + c_c$ 

contenant deux des trois éléments a, b, c. En les combinant on trouve, eu égard à l'équation  $b^2 = b_b + b_d$ , la formule

$$b^2 = b (a + c) - (a^2 + c_a),$$

qui permet de transformer tout ensemble  $a^pb^qc^r$  (p+q+r<10) à une forme linéaire en b. Seulement nous supprimons ici les expressions qu'on obtient pour  $b^3$ ,  $b^4$ ,  $b^5$ ,  $b^6$  à l'aide de cette formule, d'autant plus que ces expressions vont paraître ailleurs (voir le numéro suivant). A leur place nous donnons ici les deux tableaux suivants qu'on dresse sans peine:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline Abc_b &= 1 & a^3b_bc_b &= 1 & a^2b_bc_s &= 1 & ab_bC &= 0 \\ Abc_n &= 0 & a^3b_bc_n &= 1 & a^2b_bc_s &= 1 & ab_bC &= 0 \\ Ab_bc_d &= 0 & a^3b_ac_b &= 1 & a^2b_ac_s &= 1 & ab_aC &= 1 \\ Ab_bc_e &= 1 & a^3b_ac_n &= 0 & a^2b_ac_b &= 1 & ab_ac_s &= 0 \\ Ab_ac_d &= 0 & a^3b_ac_d &= 0 & a^2b_ac_n &= 0 & ab_ec_s &= 1 \\ Ab_ac_e &= 0 & a^3b_ac_e &= 1 & a^2b_ec_b &= 1 & ab_cc_b &= 0 \\ Ab_ac_a &= 1 & a^3b_ec_d &= 0 & a^2b_cc_n &= 1 & ab_cc_n &= 1 \\ Ab_ac_c &= 0 & a^3b_ec_e &= 1 & a^2b_ec_d &= 0 & ab_nc_b &= 1 \\ Ab_ec_a &= 0 & a^3b_ec_a &= 0 & a^2b_ec_e &= 1 & ab_nc_n &= 0 \\ Ab_ec_c &= 0 & a^3b_cc_c &= 0 & a^2b_nc_d &= 0 & ab_sc_d &= 0 \\ Ab_cc &= 0 & a^3b_nc_c &= 1 & a^2b_nc_e &= 1 & ab_sc_e &= 1 \\ Ab_nc &= 0 & a^3b_nc_c &= 0 & a^2b_sc_a &= 1 & aBc_a &= 1 \\ a^3bc_s &= 1 & a^3b_sc_c &= 0 & a^3b_sc_c &= 0 & aBc_c &= 0 \\ \end{array}$$

Nous remarquons que la quatrième partie du premier tableau s'obtient à l'aide des douze nombres donnés sous  $\alpha_5$ .

 $\beta_2$ . Pour la figure  $(abd)_9$  on trouve les deux tableaux:

$$\begin{vmatrix} a^3b_nd^2 = 1 \\ a^3b_sd = 0 \\ a^2b_cd^3 = 1 \\ a^2b_aD = 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a^2b_cD = 1 \\ a^2b_cd^3 = 1 \\ a^2b_nd^3 = 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a^2Bd = 0 \\ ab_sd^3 = 1 \\ ab_cD = 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} ab_nD = 0 \\ ab_sd^3 = 1 \\ aBd^2 = 1 \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} AbD = 0 \\ Ab^2d^3 = 1 \\ Ab^3d^2 = 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a^3b^3d^3 = 3 \\ a^3b^4d^2 = 3 \\ Ab^3d^2 = 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a^3b^4d^2 = 3 \\ a^3b^3d = 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a^2b^5d^2 = 5 \\ a^2b^6d = 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} ab^6d^2 = 5 \\ ab^6d^2 = 5 \end{vmatrix}$$

Nous remarquons qu'ici toutes les combinaisons où d figure à la première puissance disparaissent, l'espace d exigeant encore la connaissance de deux de ses points quand la droite b a été déterminée. Pour la dernière partie du premier tableau on peut comparer  $\alpha_0$ .

 $\beta_3$  et  $\beta_4$ . Les figures  $(acd)_9$  et  $(bcd)_9$  sont en  $E_4$  les figures corrélatives de  $(abd)_9$  et  $(abc)_9$ , etc.

### $\gamma)$ ....La combinaison quaternaire.

Pour la figure  $(abcd)_{10}$  on trouve sans peine, même en s'abstenant de l'emploi de toute formule de réduction, les deux tableaux suivants:

$$\begin{vmatrix} AbcD & = 0 = AbcD \\ Abc_ad^3 & = 0 = a^3b_acD \\ Abc_ad^3 & = 0 = a^3b_acD \\ Abc_ad^3 & = 1 = a^3b_bcD \\ Ab_ac_ad & = 1 = ab_bc_aD \\ Ab_ac_cd^3 & = 1 = a^3b_bcD \\ Ab_ac_cd^3 & = 1 = a^3b_bcD \\ Ab_ac_cd^3 & = 0 = a^2b_acD \\ Abc_ad^2 & = 0 = a^2b_acD \\ Abc_ed^2 & = 0 = a^2b_acD \\ Abc_ed^2 & = 1 = a^2b_ecD \\ Abc_ed^2 & = 1 = a^2b_ecD \\ Abc_ed^2 & = 1 = a^2b_ecD \\ Abc_ed^2 & = 0 = ab_bc_eD \\ Abc_ed^2 & = 1 = a^2b_ecD \\ Abc_ed^2 & = 0 = ab_bc_eD \\ Abc_ed^2 & = 1 = a^2b_ecD \\ Abc_ed^2 & = 0 = ab_bc_eD \\ Abc_ed^2 & = 1 = a^2b_ecd^3 \\ Abc_nd & = 0 = ab_ncD \\ Ab_ncd^3 & = 1 = a^3b_ccD \\ Ab_acd^3 & = 1 = a^3b_ccD \\ Ab_acd^3 & = 1 = a^3b_ccD \\ Ab_bcd^3 & = 1 = a^3b_ccD \\ Ab_bcd^3 & = 1 = a^3b_cd^3 \\ Ab_bcd^3 & = 1 = a^3b_cd^3 \\ Ab_bcd^3 & = 0 = a^3b_cdD \\ Ab_bcd^3 & = 0 = a^3b_cdD \\ Ab_bcd^3 & = 1 = a^3b_cd^3 \\ Ab_bcd^2 & = 0 = a^2b_dc_cD \\ A^3bc_ad^2 & = 1 = a^2b_bc_cd^3 \\ A^3b_ac_dd^2 & = 0 = a^2b_dc_dD \\ A^3bc_ad^2 & = 1 = a^2b_ccd^3 \\ A^3b_ac_dd^2 & = 0 = a^2b_dc_dD \\ A^3b_ac_dd^2 & = 1 = a^2b_ccd^3 \\ A^3b_ac_dd & = 0 = ab_ac_dd^3 \\ A^3b_ac_dd^2 & = 0 = a^3b_bc_dd^3 \\ Ab_ac_dd^2 & = 0 = a^2b_bc_dD \\ A^3b_bc_ad^3 & = 1 = a^3b_ac_dd^3 \\ A^3b_ac_dd^2 & = 0 = a^3b_bc_dd^3 \\ A^3b_ac_dd^2 & = 0 = a^3b_ac_dd^3 \\ A^3b_ac_dd^2 & = 1 = a^2b_ac_dd^3 \\ A^3b_ac_dd^2 & = 1 = a^2b_ac_dd^$$

$$\begin{vmatrix} Abc^{2}D &= 0 = Abc^{2}D & a^{3}bc^{4}d^{2} = 5 = a^{2}b^{6}cd^{3} & |a^{2}bc^{6}d = 5 = ab^{6}cd^{2} \\ Abc^{2}d^{3} &= 1 = a^{3}b^{2}cD & |a^{3}bc^{5}d = 5 = ab^{5}cd^{3} & |a^{2}b^{2}c^{4}d^{2} = 10 = a^{2}b^{4}c^{2}d^{2} \\ Abc^{3}d^{2} &= 2 = a^{2}b^{3}cD & |a^{3}b^{2}c^{2}d^{3} = 6 = a^{3}b^{2}c^{2}d^{3} & |a^{2}b^{2}c^{5}d = 10 = ab^{5}c^{2}d^{2} \\ Abc^{4}d &= 2 & |ab^{4}cD| & |a^{3}b^{2}c^{3}d^{2}| & |a^{2}b^{4}c^{3}d^{2}| & |a^{2}b^{3}c^{3}d^{2}| & |a^{2}$$

De ces deux tableaux le premier contient 163 et le second 62 nombres en rapport avec la figure  $(abcd)_{10}$ .

Nous rappelons que les nombres  $a^p b^q c^r d$ , (p+q+r=9) se déduisent de  $\beta_1$ , etc.

## 5. Combinaisons à répétition d'éléments.

L'étude des figures  $(a\alpha bc)_{10}$ ,  $(ab\beta c)_{10}$ ,  $(a\alpha bcd)_{14}$ ,  $(ab\beta cd)_{11}$ ,  $(a\alpha bc\gamma d)_{12}$ , où  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  indiquent respectivement un second point, une seconde droite et un second plan, nous fera connaître des nombres qui nous seront utiles prochainement.

$$\alpha$$
) . . . .  $(a\alpha bc)_{10}$ .

Considérons d'abord la figure plus simple  $(a\alpha b)_8$  qui consiste d'une droite b portant deux points a,  $\alpha$ . Pour elle on a, eu égard aux formules de  $4\alpha_1$ :

$$a^{2} = ab - b_{d},$$

$$a^{3} = ab_{b} - b_{e},$$

$$a^{2} = a\alpha b - \alpha b_{d},$$

$$a^{3} = ab_{b} - b_{e},$$

$$a^{2} = a\alpha b - \alpha b_{d},$$

$$a^{4} = ab_{a} - b_{n},$$

$$a^{4} = ab_{a} - b_{n},$$

$$a^{3} = a\alpha b_{b} - \alpha b_{e},$$

$$a^{4} = ab_{a} - b_{n},$$

$$a^{4} = ab_{a} - b_{n},$$

$$a^{3} = a\alpha b_{b} - \alpha b_{e},$$

$$a^{4} = ab_{a} - b_{n},$$

$$a^{4} = ab_{a} - b_{n},$$

$$a^{4} = ab_{a} - b_{n},$$

$$a^{4} = a\alpha b_{b} - \alpha b_{e},$$

$$a^{4} = a\alpha b_{b} - \alpha b_{e},$$

$$a^{4} = a\alpha b_{a} - ab_{a}$$

$$a^{4} = a\alpha ab_{a} - ab_{a}$$

$$a^{5} = a\alpha ab_{a} - ab_{a}$$

Ici s'applique encore la remarque de  $4\alpha_1$ : Dans tous les cas, où il s'agit de la détermination d'un nombre fini de figures, c'est toujours le terme en  $a\alpha$  du second membre qui donne à lui seul le résultat entier. Dans ces cas on ne garde donc que

où  $\mu_i$  représente un ensemble de conditions imposé à b équivalant à i conditions simples. Et alors le nombre des figures est égal à celui des droites satisfaisant aux conditions  $b\mu^5$ ,  $b_b\mu^4$ ,...B imposées à b, les facteurs  $a,\alpha$  déterminant les points  $a,\alpha$  après que la droite b a été trouvée.

A l'aide de ces formules on évalue sans peine tous les nombres en rapport avec les figures  $(a\alpha b)_8$ . En deux petits tableaux nous en réunissons deux catégories distinctes. La première catégorie se compose des nombres  $a^{p_1}\alpha^{p_2}b^q$ , où  $p_1 + p_2 + q = 8$ ; nous les donnons sans coefficient binômial, c'est-à-dire dans la supposition que les  $p_1$  espaces par a, les  $p_2$  espaces par  $\alpha$  et les q plans de la condition  $b^q$  ont été indiqués séparément. La seconde catégorie contient les nombres  $a^pb^q$ , où p+q=8; on les obtient par l'addition des nombres constituants  $a^{p_1}\alpha^{p_2}b^q$ , chacun de ces derniers étant multiplié d'avance par le coefficient binômial convenable. Pour en faciliter la composition typographique nous y remplaçons les symboles  $a^{p_1}\alpha^{p_2}b^q$  et  $a^pb^q$  par  $(p_1p_2q)$  et (pq), en ayant soin d'intercaler le zéro aussitôt qu'une quelconque des quantités  $p_1$ ,  $p_2$ , p, q s'annule.

Nombres 
$$a^{\nu_1} a^{\nu_2} b^q = (p_1 p_2 q).$$
  $(440) = 1, \quad (422) = 1, \quad (332) = 2, \quad (314) = 3, \quad (215) = 5, \ (431) = 1, \quad (413) = 1, \quad (323) = 3, \quad (224) = 5, \quad (116) = 5.$ 

Nombres 
$$a^{p_1+p_2}b^q=(pq)$$
.

$$(80) = 35, (71) = 35, (62) = 35, (53) = 35, (44) = 27, (35) = 15, (26) = 5.$$

L'exemple suivant montre comment s'obtiennent les nombres du second de ces deux petits tableaux. En désignant par 4<sub>1</sub> et 4<sub>2</sub> le premier et le second coefficient binômial de puissance 4, on a:

$$\begin{aligned} (44) &= 4 (314) + \frac{1}{2} 4_2 (224) \\ &= (4_1 a^3 \alpha + \frac{1}{2} 4_2 a^2 \alpha^2) b^4 = \left[ 4b_b + 3(b_b + b_d) \right] b^4 = 27 \ B. \end{aligned}$$

Done (44) = 27, etc.

Passons maintenant à la figure  $(a\alpha bc)_{10}$ . Pour elle on trouve, en combinant les résultats que nous venons de déduire à ceux de  $4\alpha_5$ , les deux tableaux suivants:

Nombres 
$$a^{p_1} \alpha^{n_2} b^{\tau} e^r = (p_1 p_2 qr).$$

$$\begin{vmatrix} (4402) & 1 & (4123) & 2 & (3214) & 7 & (2233) & 10 & (2125) & 10 \\ (4312) = 1 & (4114) = 2 & (3205) = 5 & (2224) = 12 & (2116) = 5 \\ (4303) = 2 & (3322) = 2 & (3142) = 3 & (2215) = 10 & (1162) = 5 \\ (4222) = 1 & (3313) = 4 & (3133) = 6 & (2206) = 5 & (1153) = 10 \\ (4213) = 2 & (3304) = 5 & (3124) = 7 & (2152) = 5 & (1144) = 12 \\ (4204) = 2 & (3232) = 3 & (3115) = 5 & (2143) = 10 & (1135) = 10 \\ (4132) = 1 & (3223) = 6 & (2242) = 5 & (2134) = 12 & (1126) = 5 \\ \end{vmatrix}$$

Nombres 
$$a^{p_1+p_2}b^qc^r=(pqr).$$

$$\begin{vmatrix} (802) = 35 & (604) = 80 & (442) = 27 & (352) = 15 & (262) = 5 \\ (712) = 35 & (532) = 35 & (433) = 54 & (343) = 30 & (253) = 10 \\ (703) = 70 & (523) = 70 & (424) = 64 & (334) = 36 & (244) = 12 \\ (622) = 35 & (514) = 80 & (415) = 50 & (325) = 30 & (235) = 10 \\ (613) = 70 & (505) = 50 & (406) = 15 & (316) = 15 & (226) = 5 \\ \end{vmatrix}$$

Nous remarquons que tous les nombres (pqr) où p < 2 ou r < 2 disparaissent, et que les nombres (pq2) et (2qr) se déduisent de ceux des figures plus simples  $(a\alpha b)_8$  et  $(bc)_8$ .

$$\beta$$
).... $(ab\beta c)_{10}$ .

D'après le numéro  $4\beta_1$  nous avons ici:

$$b^2 = b(a+c) - (a^2 + c_c).$$

$$\begin{split} b^3 &= b \left( 2ac + c_a \right) + (a+c) \left( a^2 + c_c \right), \\ b^2 \beta &= b \beta \left( a+c \right) - \beta \left( a^2 + c_c \right). \end{split}$$

$$b^{4} = b(a+c)[2c_{a} - (a-c)^{2}] - (a^{2} + c_{c})(2ac + c_{a}),$$
  

$$b^{3}\beta = b\beta(2ac + c_{a}) - \beta(a+c)(a^{2} + c_{c}),$$

$$\begin{split} b^2\beta^2 &= b\beta\,(a+c)^2 - (b+\beta)\,(a+c)\,(a^2+c_c) + (a^2+c_c)^2. \\ b^5 &= b\,\left\{\,(a+c)^2\big[2c_a - (a-c)^2\big] - (a^2+c_c)\,(2ac+c_a)\,\right\} - \\ &- (a+c)\,(a^2+c_c)\big[2c_a - (a-c)^2\big], \\ b^4\beta &= b\beta\,(a+c)\,\big[2c_a - (a-c)^2\big] - \beta\,(a^2+c_c)\,(2ac+c_a), \\ b^3\beta^2 &= b\beta\,(a+c)\,(2ac+c_a) - b\,(a^2+c_c)\,(2ac+c_a) - \beta\,(a+c)^2\,(a^2+c_c) + \\ &- (a+c)\,(a^2+c_c)^2. \end{split}$$
 
$$b^6 &= b\,(a+c)\,(2ac+c_a)\big[2ac+c_a - 2\,(a^2+c_c)\big] - \\ &- (a^2+c_c)\,\big[(2ac+c_a)^2\,-(a+c)^2\,(a^2+c_c)\big], \\ b^5\beta &= b\beta\,\big\{(a+c)^2\big[2c_a - (a-c)^2\big] - (a^2+c_c)\,(2ac+c_a)\big\} - \\ &- \beta\,(a+c)\,(a^2+c_c)\,\big[2c_a - (a-c)^2\big] - b\,(a+c)\,(a^2+c_c)\big[2c_a - (a-c)^2\big] - b\,(a+c)\,(a^2+c_c)\,(a^2+c_c)\,(a-c)^2\big] - b\,(a+c)\,(a^2+c_c)\,(a^2+c_c)\,(a^2+c_c)\,(a^2+c_c)\,(a^2+c_c)\,(a^2+c_c)\,(a^2+c_c)\,(a^2+$$

Par multiplication on se forme sans peine les expressions analogues pour

 $b^3\beta^3 = b\beta(2ac + c_a)^2 - (b + \beta)(a + c)(a^2 + c_a)(2ac + c_a) + (a + c)^2(a_a + c_a)^2$ .

 $\beta(a+c)(a^2+c_c)(2ac+c_a)+(a^2+c_c)^2(2ac+c_a),$ 

$$b^6\beta$$
,  $b^5\beta^2$ ,  $b^4\beta^3$ ;  $b^6\beta^2$ ,  $b^5\beta^3$ ,  $b^4\beta^4$ ;  $b^6\beta^3$ ,  $b^5\beta^4$ ;  $b^6\beta^4$ ,  $b^5\beta^5$ ;  $b^6\beta^5$ ;  $b^6\beta^6$ .

Et quand il s'agit d'un nombre fini de figures  $(ab\beta c)_{10}$  on en déduit,  $\mu_i$  représentant encore un ensemble de conditions équivalant à i conditions simples:

$$\begin{array}{l} b^{2}\beta\ \mu_{7}=b\beta\ (a+c)\ \mu_{7},\\ b^{3}\beta\ \mu_{6}=b\beta\ (2ac+c_{a})\ \mu_{6},\\ b^{2}\beta^{2}\mu_{6}=b\beta\ (a+c)^{2}\ \mu_{6},\\ b^{4}\beta\ \mu_{5}=b\beta\ (a+c)\ [2c_{a}-(a-c)^{2}]\ \mu_{5},\\ b^{5}\beta^{2}\mu_{5}=b\beta\ (a+c)\ [2c_{a}-(a-c)^{2}]-(a^{2}+c_{c})\ (2ac+c_{a})\}\ \mu_{5},\\ b^{5}\beta\ \mu_{4}=b\beta\ (a+c)^{2}\ [2c_{a}-(a-c)^{2}]-(a^{2}+c_{c})\ (2ac+c_{a})\}\ \mu_{5},\\ b^{5}\beta^{2}\mu_{4}=b\beta\ (a+c)^{2}\ [2c_{a}-(a-c)^{2}]\ \mu_{4},\\ b^{5}\beta^{3}\mu_{4}=b\beta\ (2ac+c_{a})^{2}\ \mu_{4},\\ b^{5}\beta^{2}\mu_{3}=b\beta\ (a+c)\ (2ac+c_{a})\ [2ac+c_{a}-2\ (a^{2}+c_{c})]\ \mu_{3},\\ b^{5}\beta^{2}\mu_{3}=b\beta\ (a+c)\ (2ac+c_{a})\ [2c_{a}-(a-c)^{2}]-(a^{2}+c_{c})\ (2ac+c_{a})\}\ \mu_{3},\\ b^{6}\beta^{2}\mu_{2}=b\beta\ (a+c)^{2}\ (2ac+c_{a})\ [2ac+c_{a}-a-(a-c)^{2}]\ \mu_{2},\\ b^{5}\beta^{3}\mu_{2}=b\beta\ (a+c)^{2}\ [2c_{a}-(a-c)^{2}]^{2}\ \mu_{2},\\ b^{5}\beta^{3}\mu_{2}=b\beta\ (a+c)^{2}\ [2c_{a}-(a-c)^{2}]^{2}\ \mu_{2},\\ b^{6}\beta^{3}\mu_{1}=b\beta\ (a+c)\ (2ac+c_{a})^{2}\ [2ac+c_{a}-2\ (a^{2}+c_{c})]\ \mu_{1},\\ b^{5}\beta^{5}\mu_{1}=b\beta\ (a+c)\ [2c_{a}-(a-c)^{2}]\ \{(a+c)^{2}\ [2c_{a}-(a-c)^{2}]-(a^{2}+c_{c})\ [2c_{a}-(a-c)^{2}]-(a^{2}+c_{c}$$

Ainsi l'on trouve les deux tableaux suivants :

**Nombres** 
$$a^{p}b^{q_{1}}\beta^{q_{2}}c^{r} = (pq_{1}q_{2}r).$$

## Nombres $a^p b^{q_1+q_2} c^r = (pqr)$ .

Dans le premier de ces deux tableaux on a supposé  $q_1 \ge q_2$ . Alors les nombres  $(pq_1q_2r)$  qui s'annulent ne satisfont pas au complexe de conditions:

$$p \leq 4,$$
  $1 \leq q \leq 6,$   $r \in 6,$   $p+q_1 \leq 7,$   $p+r \leq 8,$   $q_1+r \leq 8.$ 

Et dans le second nous avons été obligé d'écrire (0,10,0) avec des virgules.

$$\gamma) \dots (a \otimes b \circ d)_{11}.$$

Les nombres  $(a^{p_1} \alpha^{p_2} b^q c^r d^s)$  se déduisent de ceux de la figure plus simple  $(\alpha \alpha b c_{10})$  à l'aide des relations générales

$$(a^{p_1}\pmb{lpha}^{p_2}b^qe^rd)_{14}=(a^{p_3}\pmb{lpha}^{p_2}b^qe^r)_{10},\ldots p_1+p_2+q+r=10,\ (a^{p_3}\pmb{lpha}^{p_4}b^qe^rd^2)_{11}=(a^{p_4}\pmb{lpha}^{p_2}b^qe^{r-r-1})_{10},\ldots p_1+p_2+q+r=-9,\ (a^{p_4}\pmb{lpha}^{p_2}b^qe^rd^3)_{11}=(a^{p_4}\pmb{lpha}^{p_2}b^qe_e^re^r)_{10},\ldots p_1+p_2+q+r=-8,\ (a^{p_4}\pmb{lpha}^{p_2}b^qe^rd^3)_{14}=(a^{p_4}\pmb{lpha}^{p_2}b^qe_e^re^r)_{10},\ldots p_4+p_2+q+r=-7.$$

Ainsi, dans les cas s = 1 et s = 2 on n'a plus rien à calculer, tandis que pour s = 3 et s = 4 les derniers deux tableaux de  $5\alpha$  ont besoin d'être complétés.

Pour s=3 nous nous occupons des cas r=1, r=2. Car, d'abord pour r=0 la figure  $(a\alpha b)_3$  comprise en  $(a\alpha bcd)_{11}$  est déterminée, et en général la droite B de cette figure plus simple ne rencontre pas le plan donné C de la condition  $c_c$ ; donc les nombres en rapport avec la supposition r=0 disparaissent. Et ensuite, pour r=3 et r=4 les relations identiques

$$5c_cc^3 = 15c_s = 3c^5, \quad 5c_cc^4 = 15C = 3c^6$$

ramènent à l'avant-dernier tableau de 5a.

A l'aide des neuf formules de réduction de  $5\alpha$ , des relations entre les symboles b, des relations entre les symboles c et des nombres de  $4\alpha_5$  on trouve sans peine

$$(4301) c_c = b_s c c_c = b_s (c_d + c_e) = 1$$

etc., ce qui donne

Pour s=4 nous pouvons emprunter les nombres en question aux résultats connus de l'espace tridimensional; car on a

$$_{4}(a^{\nu_{1}}\boldsymbol{\alpha}^{\nu_{2}}b^{q}c^{r}d^{4})_{11}={}_{3}(a^{\nu_{1}}\boldsymbol{\alpha}^{\nu_{2}}b^{q}c^{r})_{7},$$

où les indices à gauche indiquent le nombre des dimensions de l'espace support. Seulement nous préférons à en insérer la déduction. Pour r=0 les nombres disparaissent comme tout-à-l'heure, et pour r=2 et r=3 on a

$$5c_dc^2 = 5c_s = c^5, \qquad 5c_dc^3 = 5C = c^6;$$

donc nous nous occupons du cas r = 1. Nous trouvons que la condition  $c_d$  est incompatible avec  $a^4$ . Donc les nombres qui ne s'annulent pas, sont

$$\begin{array}{ll} (3301) \ c_d = 1, & (3121) \ c_d = 1, & (2131) \ c_d = 2, \\ (3211) \ c_d = 1, & (2221) \ c_d = 2, & (1141) \ c_d = 2. \end{array}$$

En combinant tous les résultats nous trouvons le tableau suivant, où e représente la fraction  $\frac{1}{5}$ :

## **Nombres** $a^{p_1} a^{p_2} b^q c^r d^s = (p_1 p_2 q r s).$

```
(44021) = (44012) =
                            (42023) =
                                         (4202) c_c = 1
                                         (4121) c_c = 1
(43121) = (43112) =
                            (41213) =
                                         (4112) c_c = 1
(43031) = (43022) =
                            (41123) =
(42221) = (42212) =
                                         (3311) c_c = 2
                            (33113) =
(42131) = (42122) =
                                         (3302) c_0 = 3
                            (33023) =
                                         (3221) c_c = 3
(42041) = (42032) =
                            (32213) =
(41321) = (41312) =
                            (32123) =
                                         (3212) c_c = 4
(41231) = (41222) =
                            (31313) =
                                         (3131)c_{c}=3
                                         (3122) e_c = 4
(41141) = (41132) =
                            (31223) =
                                         (2231) c_c
(33221) = (33212) =
                            (22313) =
                                         (2222) c_c = 7
(33131) = (33122) =
                      1
                            (22223) =
                                         (2141) c_c = 5
(33041) = (33032) =
                      5
                            (21413) =
(32321) = (32312) =
                      3
                            (21323) =
                                         (2132) e_c
(32231) = (32222) =
                                         (1151) c_c = 5
                      6
                            (11513) =
(32141) = (32132) =
                      7
                                         (1112) c_c
                            (11423) =
(32051) = (32042) =
                                       3e(32051) = 3
                      5
                            (32033) =
(31421) = (31412) =
                      3
                            (31133) =
                                       3e(31151) - 3
                                       3e(22151) = 6
(31331) = (31322) =
                      6
                            (22133) =
(31241) = (31232) =
                                        3e(21251) 6
                            (21233) =
(31151) = (31142) =
                            (11333) =
                                       3e(11351) 6
(22421) = (22412) =
                            (22043) =
                                        3e(22061) = 3
(22331) = (22322) = 10
                                        3e(21161) = 3
                             (21143) =
(22241) = (22232) = 12
                                       3e(11267) = 3
                             (11243) =
(22151) = (22142) = 10
                                         (3301) c_d = 1
                             (33014)
                                         (3211) c_d = 1
(22061) = (22052) = 5
                             (32114) =
(21521) = (21512) = 5
                            (31214) =
                                         (3121) c_d = 1
(21431) = (21422) = 10
                                         (2221) c_{J} = 2
                            (22214) =
(21341) = (21332) = 12
                                         (2131) c_d = 2
                            (21314) =
(21251) = (21242) = 10
                                         (1141) c_d = 2
                            (11414) =
(21161) = (21152) = 5
                             (32024)
                                         e(32051) = 1
(11621) = (11612) = 5
                                         e(31151) = 1
                            (31124) =
(11531) = (11522) = 10
                             (22124) =
                                         e(22151) = 2
(11441) = (11432) = 12
                             (21224) =
                                         e(21251) = 2
(11351) = (11342) = 10
                             (11324) =
                                         e(11351) = 2
(11261) = (11252) = 5
                             (22034) =
                                         e(22061) = 1
(43013) = (4301)c_c = 1
                            (21134) =
                                         e(21161) = 1
(42113) = (4211)c_c =
                             (11234) =
                                         e(11261) = 1
```

A l'aide de ce tableau on trouve les

**Nombres** 
$$a^{p_1 + p_2} b^q c^r d^s = (p q_1 r s).$$

$$(8021) = (8012) = 35 \\ (7121) = (7112) = 35 \\ (7031) = (7022) = 70 \\ (6221) = (6212) = 35 \\ (6131) = (6122) = 70 \\ (6041) = (6032) = 80 \\ (5231) = (5312) = 35 \\ (5141) = (5132) = 80 \\ (5231) = (5222) = 40 \\ (5051) = (5042) = 50 \\ (4241) = (4412) = 27 \\ (4151) = (4142) = 50 \\ (4061) = (4052) = 15 \\ (3341) = (3332) = 36 \\ (4061) = (3152) = 30 \\ (3242) = 30 \\ (3341) = (3422) = 30 \\ (4061) = (3152) = 15 \\ (3243) = (5024) = 10 \\ (3241) = (3422) = 10 \\ (3251) = (2342) = 10 \\ (2351) = (2342) = 10 \\ (2323) = 35 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3 \\ (2324) = 3$$

$$\delta \dots (ab\beta cd)_{11}$$

Les nombres  $(a^{\nu}b^{q_1}\beta^{q_2}e^{\nu}d^s)_{14}$  se déduisent de ceux de  $(ab\beta c)_{10}$  au moyen des formules générales

$$(a^{p}b^{q_{1}}eta^{q_{2}}c^{r}d)_{41} = (a^{p}b^{q_{1}}eta^{q_{2}}c^{r})_{10}, \ldots p + q_{1} + q_{2} + r = 10,$$
 $(a^{p}b^{q_{1}}eta^{q_{2}}c^{r}d^{2})_{41} = (a^{p}b^{q_{1}}eta^{q_{2}}c^{r+4})_{10}, \ldots p + q_{1} + q_{2} + r = 9,$ 
 $(a^{p}b^{q_{1}}eta^{q_{2}}c^{r}d^{3})_{41} = (a^{p}b^{q_{1}}eta^{q_{2}}c_{c}c^{r})_{10}, \ldots p + q_{1} + q_{2} + r = 8,$ 
 $(a^{p}b^{q_{1}}eta^{q_{2}}c^{r}d^{3})_{41} = (a^{p}b^{q_{1}}eta^{q_{2}}c_{c}c^{r})_{40}, \ldots p + q_{1} + q_{2} + r = 7.$ 

Donc les nombres  $(ab\beta cd)_{11}$  sont connus pour s=1, s=2. Nous avons encore à étudier pour s=3 les cas r=0, r=1, r=2 et pour

s=4 les cas r=0, r=1. Car, comme en  $5\gamma$ ) les cas s=3, r=3 et s=3, r=4 et les cas s=4, r=2 et s=4, r=3 se ramènent à des nombres  $(ab\beta c)_{40}$  à l'aide des relations

$$egin{array}{lll} 5c_c c^3 = 3c^5, & 5c_c c^4 = 3c^6, \ 5c_d c^2 = c^5, & 5c_d c^3 = c^6. \end{array}$$

Nous dressons donc, à l'aide des dix-huit formules de  $5\beta$ ) et des résultats

$$a^4c^2c_c=1 \ , \qquad a^3c^3c_c=3 \ , \qquad a^2c^4c_c=3 \ , \ a^4c\ c_d=0 \ , \qquad a^3c^2c_d=1 \ , \qquad a^2c^3c_d=1$$

de 424, les deux tableaux complétants suivants:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline (4220) \ c_c = 1 \\ \hline (4211) \ c_c = 1 \\ \hline (4211) \ c_c = 1 \\ \hline (2321) \ c_c = 10 \\ \hline (4112) \ c_c = 1 \\ \hline (3320) \ c_c = 3 \\ \hline (3320) \ c_c = 3 \\ \hline (3311) \ c_c = 3 \\ \hline (3221) \ c_c = 5 \\ \hline (3221) \ c_c = 5 \\ \hline (3221) \ c_c = 5 \\ \hline (2420) \ c_c = 5 \\ \hline (2420) \ c_c = 5 \\ \hline (2411) \ c_c = 5 \\ \hline (2421) \ c_c = 7 \\ \hline \end{array} \right ]$$

A l'aide de ces travaux préparatoires nous trouvons enfin le tableau des

Nombres  $a^p b^{q_1} \beta^{q_2} c^r d^s = (pq_1 q_2 rs).$ 

```
(03332) = 20 \mid (23213) = 10 \mid (02243) =
 (12161) =
            5 (14312) = 25
 (02261) =
             5
               (06212) = 5
                               (31142) = 5 (15113) = 5
                                                            (32204) =
                                                                        1
 (43202) =
             1
               (05312) = 20
                                                                        2
                              (22142) = 10 \mid (14213) = 12
                                                           (23204) =
 (34202) =
               (04412) = 29
                              (13142) = 10 \mid (13313) = 16
                                                                        2
                                                            (14204) =
 (33302) =
               (42122) = 2
                              (12242) = 15
                                             (05213) = 5
                                                            (13304) =
                                                                        4
 (25202) =
               (33122) =
                           6
                              (03242) = 10 \mid (04313) = 14
                                                            (04304) =
                                                                        4
 (24302) = 11
                (32222) =
                              (21152) =
                                             (41123) -
                                                            (32114) =
                                                                        1
 (16202) = 5
                (24122) = 10
                              (12152) =
                                           5 \mid (32123) =
                                                                        2
                                                         4
                                                            (23114) =
                (23222) = 18
 (15302) = 15
                              (02252) =
                                             (23123) = 7 \cdot (22214) =
                                                                        3
                                                                        2
 (14402) = 21
               (15122) = 10
                              (42203) =
                                          1
                                             (22223) = 10
                                                           (14114) =
 (06302) = 10
               (14222) = 22
                              (33203) =
                                          3 \mid (14123) =
                                                        7
                                                            (13214) =
                                                                        4
 (05402) = 25
               (13322) - 28
                                                                        2
                              (24203) =
                                            |(13223) = 13|(04214) =
 (43112) = 1
               (05222) - 10
                              (23303) =
                                          8 \pm (04223) =
                                                         7
                                                            (03314) =
                                                                        4
                                                                        1
 (42212) =
               (04322) = 24
                              (15203) -
                                             (03323) = 12 (31124) =
 (34112) =
               (41132)_{-} 2
                              (14303) = 12
                                            (31133) =
                                                         3 \mid (22124) =
                                                                        2
 (33212) =
                                             (22133) =
                                                                        2
            7
               (32132) =
                              (05303) = 10
                                                         6 \mid (13124) =
                                                                        3
 (25112) =
            5
               (23132) = 12
                              (04403) = 16 \mid (13133) =
                                                         6 (12224) =
 (24212) = 13
               (22232) = 17
                              (42113) =
                                         1
                                                         9
                                                            (03224) =
                                                                        2
                                             (12233) =
                                          3 \mid (03233) =
                                                                        1
 (23312) = 17
               (14132) = 12
                              (33113) =
                                                         6(21134)
(16112) = 5
               (13232) = 22
                              (32213) =
                                          5 \mid (21143) =
                                                         3 \mid (12134) =
                                                                        1
                                          5 (12143) =
(15212) = 15 \mid (04232) = 12 \mid (24113) = 12
                                                         3 \mid (02234) =
```

Nous remarquons que les 49 nombres de (43211) jusqu'à (02261) se répètent de (43202) jusqu'à (02252). Cela est d'accord, d'après la seconde des quatre formules générales données plus haut.

Au moyen de ce tableau on trouve les

# **Nombres** $a^p b^{q_1+q_2} c^r d^3 = (pqrs).$

```
(3431) =
                                   (4502) =
   (4601) =
               10
                               51
                                                10 \mid (3332) =
                                                               21
   (3701) = 105
                   (2531) =
                              230
                                   (3602) =
                                               95
                                                   (2432) =
                                                               99
                              670
                                    (2702) =
                                                   (1532) =
                                                              280
   (2801) = 595
                   (1631) =
                                             490
   (1901) = 2310
                   (0731) = 1050
                                   (1802) = 1715
                                                   (0632) =
                                                              380
                                   (0902) = 3990
(0,10,0,1) = 9450
                   (4241) =
                                                   (3242) =
                                                               5
                               21
                                   (4412) =
                                               10
                                                   (2342) =
                                                               30
   (4511) =
               10
                   (3341) =
                   (2441) =
                                   (3512) =
                                               85
                                                   (1442) =
                                                               85
   (3611) =
               95
                               99
   (2711) = 490
                   (1541) =
                              280
                                   (2612) =
                                              395
                                                   (0542) =
                                                              100
                                                   (2252) =
                                                                5
   (1811) = 1715
                   (0641) =
                              380
                                   (1712) = 1225
   (0911) = 3990
                   (3251) =
                                5
                                   (0812) = 2275
                                                   (1352) =
                                                               15
               10
                   (2351) -
                                   (4322)
                                                ()
                                                   (0.452) =
                                                               15
   (4421) =
                               30
                                   (3422) =
                   (1451) =
                                              51
                                                   (4403) =
                                                               -3
   (3521) =
               85
                               85
                                              230
   (2621) = 395
                   (0551) =
                              100
                                   (2522) =
                                                   (3503) =
                                                               30
                               5
                                   (1622) =
                                              670
                                                   (2603) =
   (1721) = 1225
                   (2261) =
                                                              155
   (0821) = 2275
                   (1361) =
                               15
                                   (0722) = 1050 \mid (1703) =
                                                              525
                                                2 \cdot (0803) = 1120
               6 \mid (0461) =
                               15 \mid (4232) =
   (4331) =
```

Ici les 27 nombres de (4511) jusqu'à (0461) se répètent de (4502) jusqu'à (0452).

$$\varepsilon$$
) . . . .  $(a \alpha b c \gamma d)_{12}$ .

Les nombres  $(a^{p_1}\alpha^{p_2}b^qc^{r_1}\gamma^{r_2}d^s)_{12}$  se réduisent aux nombres  $(bd)_8$  à l'aide de deux opérations différentes. En premier lieu on remplace  $a^{p_1}\alpha^{p_2}$  par  $a\alpha(b)_{p_1+p_2-2}$ , où  $(b)_{p_1+p_2-2}$  représente un ensemble déterminé de conditions pour b équivalant à  $p_1+p_2-2$  conditions simples. En second lieu on transforme  $c^{r_1}\gamma^{r_2}$  en  $c\gamma(bd)_{r_1+r_2-2}$ , où  $(bd)_{r_1+r_2-2}$  désigne un ensemble déterminé de conditions pour la figure (bd) équivalant à  $r_1+r_2-2$  conditions simples. Et enfin, en se débarrassant des points a,  $\alpha$  sur b et des plans c,  $\gamma$  par b, on réduit  $(a^{p_1}\alpha^{p_2}b^qc^{r_1}\gamma^{r_2}d^s)_{12}$  au nombre des figures (bd) représenté par  $[(b)_{p_1+p_2-2}(bd)_{r_1+r_2-2}b^qd^s]_8$ . La première transformation s'effectue à l'aide des identités bien simples

$$a^4 \alpha^4 = a \alpha B$$
,  $a^4 \alpha^2 = a \alpha b_a b$ ,  $a^3 \alpha^3 = a \alpha b_b^2$ ,  $a^3 \alpha = a \alpha b_b$ ,  $a^2 \alpha = a \alpha b$ ,  $a^4 \alpha^3 = a \alpha b_a b_b$ ,  $a^4 \alpha = a \alpha b_a$ ,  $a^3 \alpha^2 = a \alpha b_b b$ ,  $a^2 \alpha^2 = a \alpha b^2$ ,  $a \alpha = a \alpha b$ .

Et pour la seconde on a recours aux formules

$$c^2 \gamma \nu_7 = c \gamma (b+d) \nu_7$$
  
 $c^3 \gamma \nu_6 = c \gamma (2bd+b_d) \nu_6$   
 $c^2 \gamma^2 \nu_6 = c \gamma (b+d)^2 \nu_6$ 

qui sont les corrélatives de celles de 5  $\beta$ . A titre d'exemple nous calculons

$$\begin{split} (a^3 \mathbf{z}^2 b c^3 \gamma^2 d)_{12} &= \left[ b_b b^2 (b+d) (2bd+b_d) d \right]_8 \\ &= 2 b_b b^4 d^2 + 2 b_b b^3 d^3 + b_b b_a b^3 d + b_b b_a b^2 d^2 \\ &= 6 + 6 + 0 + 1 = 13. \end{split}$$

Ainsi l'on trouve les 267 nombres du tableau suivant:

**Nombres** 
$$(a^{p_1} \alpha^{p_2} b^q c^{r_1} \gamma^{r_2} d^s) = (p_1 p_2 q r_1 r_2 s)$$

```
(440220) = 1
              (411330) = 4
                             (321330) = 12
                                             (311412) = 5
(440211) = 1
               (411321) = 4
                             (321321) = 13
                                             (311331) = 16
(440112) = 1
               (411312) = 2
                             (321312) = 7
                                             (311322) = 10
(431220) = 1
                             (321222) = 10
               (411222) = 3
                                             (311313) = 3
(431211) = 1
               (411213) = 1
                             (321213) = 4
                                             (311223) =
(431112) = 1
               (410430) = 4
                             (321114) = 1
                                             (311214) = 1
(430320) = 2
               (410421) = 2
                             (320520) = 5
                                             (310530) = 10
(430311) = 2
               (410331) = 4
                             (320511) = 5
                                            (310521) = 5
(430221) = 3
               (410322) = 2
                             (320430) = 14
                                             (310440) = 16
(430212) = 2
               (410223) = 1
                             (320421) = 12
                                             (310431) = 12
(430113) = 1
               (332220) = 2
                             (320412) = 5
                                             (310422) = 5
                             (320331) = 16
(422220) = 1
               (332211) = 2
                                             (310332) =
                                                          8
(422211) = 1
              (332112) = 2
                             (320322) = 10
                                             (310323) = 3
(422112) = 1
              (331320) = 4
                             (320313) = 3
                                             (310224) =
                                                          1
(421320) = 2
              (331311) = 4
                             (320223) =
                                          5
                                             (224220) =
                                                          5
(421311) = 2
              (331221) = 6
                             (320214) =
                                         -1
                                             (224211) =
                                                          5
(421221) = 3
              (331212) = 4
                             (314220) =
                                         3
                                             (224112) = 5
(421212) = 2
              (331113) = 2
                             (314211) =
                                         3
                                             (223320) = 10
                                             (223311) = 10
(421113) = 1
              (330420) = 5
                             (314112) =
                                         3
              (330411) = 5
(420420) = 2
                             (313320) =
                                         -6
                                             (223221) = 15
(420411) = 2
              (330330) = 8
                             (313311) =
                                         -6
                                             (223212) = 10
(420330) = 4
              (330321) = 9
                             (313221) =
                                             (223113) = 5
                                         9
(420321) = 4
              (330312) = 5
                             (313212) =
                                             (222420) = 12
                                         -6
(420312) = 2
              (330222) - 7
                             (313113) =
                                         3
                                             (222411) = 12
(420222) = 3
                                             (222330) = 20
              (330213) = 3
                             (312420) =
                                         7
(420213) = 1
              (330114) = 1
                             (312411) = 7
                                             (222321) = 22
(413220) = 1
              (323220) = 3
                             (312330) = 12
                                             (222312) = 12
                                             (222222) = 17
(413211) = 1
              (323211) = 3
                             (312321) = 13
(413112) = 1
              (323112) = 3
                             (312312) = 7
                                             (222213) = 7
                             (312222) = 10
(412320) = 2
              (322320) = 6
                                             (222114) = 2
(412311) = 2
              (322311) = 6
                             (312213) = 4
                                             (221520) = 10
(412221) = 3
              (322221) = 9
                             (312114) -
                                             (221511) = 10
                                         1
(412212) = 2
              (322212) = 6
                             (311520) -
                                         5
                                             (221430) = 24
(412113) = 1
              (322113) = 3
                             (311511) = 5
                                             (221421) = 22
(411420) = 2
              (321420) = 7 \mid (311430) = 14
                                             (221412) = 10
(411411) = 2
              (321411) = 7
                             (311421) = 12
                                             (221331) = 28
```

```
(221322) = 18
                (213213) = 7
                                (210432) = 11
                                                (112611) = 5
 (221313) = 6
                 (213114) =
                                 (210423) = 3
                                              (112530) = 20
 (221223) =
                 (212520) = 10
             9
                                (210333) =
                                             5 + (112521) = 15
 (221214) =
                 (212511) = 10
                                (210324) =
                                            1
                                                (112512) = 5
 (220620) =
             5
                 (212430) = 24
                                (116220) =
                                                (112440) = 29
 (220611) =
                 (212421) = 22
                                (116211) =
                                             5
                                                (112431) = 25
 (220530) = 20
                 (212412) = 10
                                (116112)
                                             ŏ
                                                (112422) = 13
 (220521) = 15
                 (212331) = 28
                                (115320).
                                            10
                                                (112413) = 3
 (220512) = 5
                (212322) = 18
                                (115311) = 10
                                                (112332) = 17
 (220440) = 29
                (212313) = 6
                                (115221) = 15
                                                (112323) =
 (220431) = 25
                (212223) =
                             9
                                (115212) = 10
                                                (112314) =
                                                            1
 (220422) = 13
                (212214) =
                             2
                                (115113) = 5
                                                (112224) =
                (211620) =
                                                (111630) = 10
 (220413) = 3
                             5
                                (114420) = 12
                                (114411) = 12
 (220332) = 17
                (211611) = 5
                                                (111621) = 5
 (220323) =
                (211530) = 20
                                (114330) = 20
                                                (111540). 25
 (220314) =
                                (114321) = 22
                (211521) = 15
                                                (111531) = 15
 (220224) =
                                (114312) = 12
                (211512) = 5
                                                (111522) = 5
 (215220) =
             5
                (211440) = 29
                                 (114222)
                                            17
                                                (111441) = 21
             5
 (215211) =
                (211431) = 25
                                (114213) =
                                                (111432) = 11
(215112) =
            5
                (211422) = 13
                                (114114) =
                                             .)
                                                (111423) = 3
 (214320) = 10
                (211413) = 3
                                (113520) = 10
                                                (1113333) =
 (214311) = 10
                                (113511) = 10
                (211332) = 17
                                                (111324) =
 (214221) = 15
                                (113430) = 24 +
                (211323) =
                                                (110640) = 15
(214212) - 10
                                (113421) = 22
                (211314)
                                                (110631) = 5
 (214113) = 5
                (211224) =
                            2
                                (113412) = 10
                                                (110550) = 25
 (213420) = 12
                (210630) = 10
                                (113331) = 28
                                               (110541) = 15
 (213411) = 12
                (210621) = 5
                                (113322) = 18
                                                (110532) =
(213330) = 20
                (210540) = 25
                                (113313) = 6
                                                (110442) =
                                                            9
(213321) = 22
                (210531) = 15
                                (113223) =
                                            9 + (110433) =
                                                            3
(213312) = 12
                (210522) = 5
                                (113214) =
                                            2
                                                (110334) =
(213222) = 17
                (210441) = 21 + (112620) =
                                            5
```

L'emploi des formules pour la transformation de  $e^{r_1}\gamma^{r_2}$  devient de plus en plus laborieux à mesure que  $r_4$  et  $r_2$  augmentent. Nous remarquons donc qu'on peut éviter ces formules dans les cas  $(r_4=6)$ ,  $(r_4=5,s=2)$ ,  $(r_4=4,s=3)$   $(r_4=3,s=4)$  et en un grand nombre d'autres cas. D'ailleurs pour s=4 on peut recourir avec succès à l'espace tridimensional ordinaire. Et enfin un épargnement de travail découle de l'observation très simple que d'après la réduction des facteurs  $a^{p_1}$ ,  $\alpha^{p_2}$  les nombres  $(2,2,q,r_4,r_2,s)$ ,  $[2,1,q+1,r_4,r_2,s]$ ,  $[1,1,q+2,r_1,r_2,s]$  sont égaux.

A l'aide de ce premier tableau on trouve immédiatement le tableau suivant :

# Nombres $a^{p_1+p_2}b^qc^{r_1+r_2}d^s=(pqrs)$ .

```
(8040) =
          105(5151) =
                        1900|(4044)=
                                          42
                                                 (2622) =
          105(5142) =
(8031) =
                          665|(3540) =
                                          45
                                                 (2550) =
                                                           100
(8022) =
           35(5133) =
                          135(3531) =
                                          45
                                                 (2541) =
                                                            85
(7140) =
          105|(5124) =
                           10|(3522) =
                                          15
                                                 (2532) =
                                                            30
(7131) =
          105(5070) =
                        6650 (3450) =
                                         300
                                                 (2523) =
                                                             5
(7122) =
           35|(5061) =
                        4050|(3441) =
                                         255
                                                 (2460) =
                                                           380
(7050) =
          700|(5052) =
                         1350(3432) =
                                           90
                                                .(2451) =
                                                           280
(7041) =
          595(5043) =
                          285(3423) =
                                           15
                                                 (2442) =
                                                            99
(7032) =
          210(5034) =
                           30(3360) =
                                        1140
                                                 (2433) =
                                                            21
(7023) =
          35 | (44440) =
                           81 | (3351) =
                                         840
                                                            . 2
                                                 (2424) =
(6240) =
          105 | (4431) =
                           81(3342) =
                                         297
                                                 (2370) = 1050
(6231) =
          105(4422) =
                           27(3333) =
                                           63
                                                 (2361) =
                                                           670
(6222) =
                          540(3324) =
          35|(4350) =
                                           -6
                                                 (2352) =
                                                           230
(6150) =
          700(4341) =
                         459(3270) =
                                        3150
                                                 (2343) =
                                                            51
          595(4332) =
(6141) =
                          162 \mid (3261) =
                                        2010
                                                 (2334) =
                                                             6
(6132) =
          210(4323) =
                           27(3252) =
                                         690
                                                 (2280) = 2275
                        2040(3243) =
                                          153
(6123) =
           35|(4260) =
                                                 (2271) = 1225
(6060) = 2600 (4251) =
                                           18
                        1500 (3234) =
                                                 (2262) =
                                                           395
(6051) = 1900 (4242) -
                         529 (3180)...
                                        6825
                                                 (2253) =
                                                            85
(6042) -
          665 (4233) -
                          111(3171) =
                                        3675
                                                            10
                                                 (22.44) =
          135 | (4224) =
                           10(3162) =
                                        1185
(6033) =
                                                 (2190) = 3990
           10(4170) =
                        5530(3153) =
                                         255
(6024) =
                                                 (2181) = 1715
(5340) =
          105|(4161) =
                        3490(3144) =
                                           30
                                                 (2172) = 490
(5331) =
          105(4152) =
                        1190(3090) = 11970
                                                 (2163) =
                                                            95
(5322) =
           35(4143) =
                         261(3081) =
                                        5145
                                                 (2154) =
                                                            10
(5250) =
          700(4134) =
                           30|(3072)=
                                        1470|(2,0,10,0) = 6300
                                                 (2091) = 2310
(5241) =
          595 (4080) = 11305 (3063) =
                                         255
(5232) =
         210(4071) =
                        5775 (3054) =
                                          30
                                                 (2082) = 595
          35 (4062) --
                        1805(2640) =
                                          15
                                                 (2073) =
                                                           105
(5160) = 2600 | (4053) =
                         375(2631) =
                                          15
                                                 (2064) =
                                                            10
```

# 6. Les nombres des dégénérations $\xi$ et $\eta$ d'un système simplement infini de coniques.

Dans l'espace  $E_4$  la conique peut satisfaire à onze conditions simples, en d'autres termes en  $E_4$  la conique est une figure à onze dimensions. En effet, en  $E_4$  le plan de la conique peut satisfaire à six conditions simples, tandis qu'en son plan la conique elle-même est déterminée par cinq conditions simples. On obtient donc un système simplement infini de coniques en imposant à cette figure à onze dimensions un système de conditions équivalant à dix conditions simples.

Chez les coniques il faut distinguer trois conditions simples; nous les représentons par  $a_2$ ,  $b_2$ , c, la première étant en rapport avec un espace donné D comme a, la seconde avec un plan donné C comme b et la troisième ne différant guère de la condition ordinaire c. Par  $a_2$  nous indiquons que les deux points d'intersection de la conique avec un espace donné D coïncident, de manière que cet espace est espace tangent de la conique, tandis que  $b_2$  et c expriment respectivement que le plan donné C contient un point de la conique et la droite donnée B un point du plan de la conique. Donc le suffixe 2 de  $a_2$  et  $b_2$  rappelle que le sujet de la condition, ici la conique, est quadratique au lieu de linéaire. A présent il s'agit donc des systèmes de coniques que nous désignons par le symbole  $(a_2^p b_2^q c^r)_{10}$ , ou en forme plus condensée par  $_2(p, q, r)_{10}$ .

Un système simplement infini de coniques admet un nombre fini de chacune des deux dégénérations, la dégénération  $\xi$  de l'équation ponctuelle dont les points forment deux droites b,  $\beta$  qui se coupent, et les tangentes un faisceau de rayons compté deux fois (le faisceau des droites par le point d'intersection a de b,  $\beta$  dans le plan c par b,  $\beta$ ), et la dégénération  $\gamma$  de l'équation tangentielle dont les tangentes forment deux faisceaux de rayons situés dans un même plan c et les points une droite comptée deux fois (le rayon commun des deux faisceaux qui en réunit les sommets a, a). Car chacune de ces deux dégénérations est une figure à dix dimensions.

Pour les dégénérations  $\xi$  et  $\eta$  l'ensemble de conditions  $(a_2{}^{\nu}b_2{}^{q}c^{\nu})_{40}$  se transforme respectivement en  $(a^{\nu}b^{q_1}\beta^{q_2}c^{\nu})_{10}$  et  $(a^{\nu_1}a^{\nu_2}b^{q}c^{\nu})_{40}$  dont nous avons évalué les nombres en  $5\beta$  et  $5\alpha$ . Cependant il y a une différence à signaler entre les nombres  $(pq_1q_2r)$  et  $(p_1p_2qr)$ déduits plus haut, et les nombres (\xi pgr) et (\xi pgr) des dégénérations  $\xi$  et  $\eta$  comprises dans le système  $(a_3^{\ p}b_2^{\ q}e^r)_{10}$  de coniques. S'il s'agit des figures  $(ab\beta c)_{10}$ ,  $(aabc)_{10}$  dégagées de toute connexion avec un système de coniques dont elles peuvent faire partie, il va sans dire que chaque figure satisfaisant à l'ensemble de conditions  $(a^p b^q c^r)_{40}$ ne compte qu'une fois parmi les solutions du problème qu'on s'est proposé à résoudre. Au contraire, s'il s'agit de figures  $\xi$ ,  $\eta$  faisant partie d'un système simplement infini de coniques, il faut qu'on se place à deux points de vue différents, à mesure qu'on cherche les nombres  $\xi_c$ ,  $\eta_c$  des coniques satisfaisant à un des ensembles (ξpqr), (ηpqr), ou bien les nombres  $ξ_d$ ,  $η_d$  des dégénérations ξ, ηsatisfaisant à l'ensemble  $_2(pqr)$ . En effet on a  $\xi_c = 2^{n}\xi_d$  et  $\eta_c = 2^{q}\eta_d$ . Car chaque solution  $\xi_{ij}$  du second cas représente  $2^p$  coniques coïncidées satisfaisant à  $(\xi pqr)$ , parce que chacun des p espaces donnés figure pour deux espaces tangents coïncidés, de manière que la

figure  $\xi_d$  remplit  $2^p$  fois la condition ( $\xi pqr$ ). Et de même chaque solution  $\eta_d$  du second cas représente  $2^q$  coniques coïncidées satisfaisant à ( $\eta pqr$ ), chacun des q plans donnés passant par deux points coïncidés de  $\eta$ , de manière que la figure  $\eta_d$  remplit  $2^q$  fois la condition ( $\eta pqr$ ). La déduction du nombre des coniques ( $\alpha_2^p b_2^q c^r$ )<sub>11</sub> à l'aide des nombres  $\xi$  et  $\eta$  exige que nous nous plaçons au premier point de vue; donc pour préparer cette déduction qui nous occupera tout-à-l'heure, nous répétons ici les résultats des numéros  $\xi$  et  $\xi \alpha$ , eu égard aux facteurs  $\xi$  et  $\xi$  et  $\xi$ .

Nombres 
$$\xi a^p b^q c^r = (\xi pqr)$$
.

$$\begin{vmatrix} (460) - 160 & (352) = 680 & (253) = 920 & (163) - 1340 & (073) = 1050 \\ (451) - 160 & (343) = 408 & (244) = 396 & (154) = 560 & (064) = 380 \\ (442) - 160 & (334) = 168 & (235) = 120 & (145) = 170 & (055) = 100 \\ (433) - 96 & (325) = 40 & (226) = 20 & (136) = 30 & (046) = 15 \\ (424) - 32 & (280) - 2380 & (190) - 4620 & (0,10,0) - 6300 \\ (370) - 840 & (271) - 1960 & (181) = 3430 & (091) = 3990 \\ (361) - 760 & (262) - 1580 & (172) = 2450 & (082) = 2275 \\ \end{vmatrix}$$

## Nombres $ya^pb^qc^r = (y pqr).$

# 7. Les nombres des coniques $(a_2^p b_2 c^r)_{\rm H}$ .

Pour un système simplement infini de coniques en  $E_4$  on a les deux relations générales

$$2 b_2 = y + a_2 + 2 c,$$
  
 $2 a_2 = \xi + b_2.$ 

On les démontre de la manière suivante:

Considérons d'abord dans un espace donné D un faisceau de plans dont une droite quelconque donnée B de D soit l'axe, et faisons correspondre l'un à l'autre deux plans  $C_1$ ,  $C_2$  de ce faisceau qui passent par les deux points d'intersection de D avec une même conique du système donné. Cette correspondance est caractérisée par la propriété qu'on trouve  $b_2$  plans  $C_2$  correspondant à un plan

 $C_4$  donné et réciproquement  $b_2$  plans  $C_4$  correspondant à un plan  $C_2$  donné,  $b_2$  représentant le nombre des coniques du système dont un plan donné contient un point. D'après le principe de correspondance de Chasles le nombre des coïncidences de cette correspondance est donc  $2b_2$ . Mais d'un autre côté, en parcourant la courbe gauche de l'ordre  $b_2$  qui forme l'intersection de D avec le lieu des coniques du système, on y trouve trois catégories de points qui caractérisent une coïncidence, d'abord les  $\eta$  points d'intersection de D avec les dégénérations  $\eta$  du système, ensuite les  $a_2$  points de contact de D avec des coniques du système, et enfin les 2c points d'intersection de D avec les c coniques du système dont les plans s'appuient sur l'axe C0 du faisceau de plans. Donc on trouve C1 de C2 de C3 du faisceau de plans. Donc on trouve

Considérons ensuite le faisceau d'espaces dont un plan donné C est le plan de base, et faisons correspondre l'un à l'autre deux espaces  $D_1$ ,  $D_2$  de ce faisceau qui touchent une même conique du système donné. Dans cette correspondance on trouve  $a_2$  espaces  $D_2$  correspondant à un espace  $D_1$  donné et réciproquement; donc le principe de correspondance exige qu'il y ait un nombre  $2a_2$  de coıncidences. Et il est évident que ces coıncidences dérivent des dégénérations  $\xi$  du système et des  $b_2$  coniques dont un point se trouve dans le plan de base C. Donc on a  $2a_2 = \xi + b_2^{-1}$ .

Les relations que nous venons de trouver, nous donnent les formules de récurrence

$$3 a_2 = 2 \xi + \eta + 2 c,$$
  
 $3 b_2 = \xi + 2 \eta + 4 c.$ 

En les multipliant par  $a_2{}^pb_2{}^qc^{r-1}$ , où p+q+r=11, on obtient des équations qui expriment les nombres  $(a_2{}^{p+1}b_2{}^qc^{r-4})$ ,  $(a_2{}^pb_2{}^q+^4c^{r-4})$  en  $(a_2{}^pb_2{}^qc^r)$  et les quantités connues  $\xi$   $a^nb^qe^{r-1}$ ,  $\eta$   $a^nb^qe^{r-1}$ . Donc elles nous permettent de trouver tous les nombres  $(a_2{}^pb_2{}^qc^r)$ , où l'on a p+q+r=11. Ainsi l'on a pour  $(a_2{}^3b_2{}^4c^4)$ :

$$\begin{split} &3(a_2^{\ 3}b_2^{\ 4}c^4) = 2\,(\xi\,244) + (\eta\,244) + 2\,(a_2^{\ 2}b_2^{\ 4}c^5) = 7\,92 + 1\,92 + 2\,(a_2^{\ 2}b_2^{\ 4}c^5),\\ &3(a_2^{\ 2}b_2^{\ 4}c^5) = 2\,(\xi\,145) + (\eta\,145) + 2\,(a_2b_2^{\ 4}c^6) = 340 + 0 + 2\,(a_2\,b_2^{\ 4}c^6),\\ &3(a_2b_2^{\ 4}c^6) = 2\,(\xi\,046) + (\eta\,046) + 2\,(b_2^{\ 4}c^7) = 30 + 0 + 0, \end{split}$$

d'où l'on dérive 2)

<sup>1)</sup> Ici le lieu des points de contact des coniques du système donné avec les espaces du faisceau est une courbe tordue de l'ordre  $a_2 + b_2$ ; car un espace D quelconque par le plan de base C en contient  $a_2$  points en dehors de C et  $b_2$  points en C.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) On peut aussi terminer par  $(a_2b_2^{\ a}c^6)$ , tous les nombres  $(a_2pb_2qc^6)$ , où p+q=5, étant connus.

$$(a_2b_2^4c^6) = 10, \quad (a_2^2b_2^4c^5) = 120, \quad (a_2^3b_2^4c^4) = 408.$$

Nous donnons les résultats dans une forme qui permet de contrôler les calculs en faisant suivre au symbole  $(a_2{}^pb_2{}^qc^r)$  ou  $_2(pqr)_{10}$  sous les entêtes  $a_2$ ,  $b_2$ , c,  $\xi$ ,  $\eta$  les nombres des coniques du système simplement infini  $(a_2{}^pb_2{}^qc^r)$  qui satisfont à une condition  $a_2$ ,  $b_2$ , c de plus ou qui en forment les dégénérations  $\xi$ ,  $\eta$ , c'est-à-dire les nombres  $(a_2{}^p+{}^1b_2{}^qc^r)_{11}$ ,  $(a_2{}^pb_2{}^q+{}^1c^r)_{11}$ ,  $(a_2{}^pb_2{}^qc^{r+1})_{11}$ ,  $(\xi pqr)$ ,  $(\eta pqr)$ .

Nombres des coniques satisfaisant à onze conditions simples.

<sub>2</sub> ( p q r)	$a_2$	$b_2$	c	ξ	Ŋ	$_{2}(pqr)$	$a_2$	$b_2$	c	ξ	n
(10,0,0)	20	40	30	0	0	(370)	2400	3960	2760	840	0
(910)	40	80	60	()	0	(361)	1760	2760	1880	760	0
(901)	30	60	45	0	0	(352)	1280	1880	1000	680	480
(820)	80	160	120	0	0	(343)		1000	408		
(811)	60	120	90	0	0	(334)					
(802)	45	.90	50	0	35	(325)			20		120
(730)	160	320	240	0	0	(316)		20	0	0	15
(721)		240	180	0	0	/			3560		0
(712)	90	180	100	()	70				2180		0
(703)		100	40	0	70	, ,				1580	
(640)		640	480	0	0	,	1000			920	
(631)		480	360	0	0	(244)					
(622)		360	200	0	140	(235)			20	120	80
(613)		200	80	0	70	(226)		20	0	20	20
(604)	1	80	20	0	80				3690		0
(550)			960	0	0				1910		0
(541)		960	720	()	0		2180			2450	0
(532)		i	400		280		1080			1340	0
(523)		400	160		280		420				0
(514)		160	40	0	160	(145)					0
(505)		40	,5	0	50	(136)		10	0	30	0
		2400			0	(0,10,0)					0
(451)		1760	1280			,			1545		0
(442)			704		432	,	1910			2275	0
(433)		704	288		432	(073)				1050	0
(424)			80		256	(064)		180	40		0
(415)		]	10		100	(055)		40	5	100	0
(406)	5	10	0	0	15	(046)	10	5	- 0	5	0

# 8. Les nombres des dégénérations $\phi$ , $\psi$ $\chi$ d'un système simplement infini de quadriques.

Dans l'espace  $E_4$  la quadrique est une figure à treize dimensions. Car l'espace D de la quadrique peut satisfaire à quatre conditions simples, et dans son espace D la quadrique elle-même se détermine par neuf conditions simples. On obtient donc un système simplement infini en imposant à la quadrique un ensemble de conditions équivalant à douze conditions simples.

Chez les quadriques nous distinguons quatre conditions simples  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$ , d. Par  $a_2$  et  $b_2$  nous indiquons respectivement qu'un espace donné et un plan donné sont espace tangent et plan tangent de la quadrique, ce qui implique que la quadrique est coupée par l'espace donné suivant une conique dégénérée en deux droites et par le plan donné en deux points infiniments voisins l'un de l'autre. Et  $c_2$  et d expriment respectivement qu'une droite donné contient un point de la quadrique et qu'un point donné appartient à l'espace de la quadrique. Nous nous occupons donc du système de quadriques représenté par le symbole  $(a_2^p b_2^q c_2^r d^s)_{12}$  ou en forme accourcie par  $_2(p, q, r, s)$ .

Un système simplement infini de quadriques admet un nombre fini de chacune des trois dégénérations  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\chi$  déterminées par douze conditions simples dont la première admet un point double, la seconde une droite double et la troisième un plan double <sup>1</sup>). La dégénération  $\varphi$  est un cône quadratique; ce cône est déterminé, si l'on connaît le sommet, trois autres points de l'espace du cône et cinq génératrices, ce qui démontre qu'il admet 4+3+5=12 dimensions. La dégénération  $\psi$  se compose d'une droite double portant à la fois deux plans et deux points; donc elle est déterminée par 6+2.2+2.1=12 conditions simples. La dégénération  $\chi$  consiste d'une quadrique infiniment aplatie réduite à un plan double situé dans un espace déterminé et portant une conique; donc  $\chi$  est déterminée par 6+1+5=12 conditions simples. Nous cherchons successivement les nombres des dégénérations  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\chi$  compris en  $_2(p, q, r, s)_{12}$ .

 $\alpha$ ).... Nombres  $(\phi pqrs)_{12}$ .

Pour évaluer le nombre des cônes  $(\phi pqrs)_{12}$  nous répétons pour

<sup>&#</sup>x27;) Dans son "Kalkül der abzählenden Geometrie" Schubert indique les surfaces à point, à droite et à plan double par  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\phi$  en ordre renversé.

les cônes les raisonnements des numéros 6) et 7) par rapport aux coniques.

Un système simplement infini de cônes représenté par  $(\Phi pqrs)_{11}$  admet un nombre fini de chacune des deux dégénérations, la dégénération  $x = (a^p b^q e^{r_1 + r_2} d^s)_{11}$  et la dégénération  $y = (a^p b^{q_1 + q_2} e^r d^s)$ . Tandis que le cône  $(\Phi pqrs)_{12}$  est sa propre figure corrélative, ces deux dégénérations x et y dont la seconde a été étudiée en  $5\delta$ , sont les figures corrélatives l'une de l'autre. Donc les nombres des dégénérations x et y sont connus.

Pour le système simplement infini  $(\phi p q r s)_{H}$  on a les deux relations générales:

$$2c_2 = y + b_2 + 2d,$$
  
 $2b_2 = x + c_2 + 2a.$ 

Pour démontrer la première nous considérons un faisceau de rayons dont un point donné A et un plan C passant par ce point sont le sommet et le support, et nous faisons correspondre l'un à l'autre deux rayons de ce faisceau qui passent par les deux points d'intersection du plan C avec un même cône du système. Ainsi nous faisons naître entre les rayons de ce faisceau une correspondance  $(c_2, c_2)$  qui admet donc  $2c_2$  coïncidences. Mais d'un autre côté, en parcourant la courbe de l'ordre c, en C, qui est le lieu des points d'intersection de C avec les cônes  $\phi$  du système considéré, on trouve trois groupes de points qui caractérisent une coïncidence, d'abord les y points d'intersection avec des droites doubles de dégénérations y, ensuite les  $b_2$  points de contact de c avec des cônes  $\phi$  du système et enfin les d couples de points d'intersection de C avec des cônes  $\phi$  dont l'espace passe par A, couples de points en ligne droite avec A. Donc on trouve  $2c_2 = y + b_2 + 2d$ . Et la seconde relation se déduit de la première à l'aide des raisonnements corrélatifs.

Des deux relations que nous venons de prouver, on déduit

$$3b_2 = 2x + y + 4a + 2d,$$
  
 $3c_2 = x + 2y + 2a + 4d.$ 

En multipliant ces équations par  $a^{p}b_{2}^{q}c_{2}^{r}d^{s}$ , où p+q+r+s=11, on voit qu'elles font connaître les deux nombres  $_{2}(p, q+1, r, s)$ ,  $_{2}(p, q, r+1, s)$ , aussitôt que les deux autres  $_{2}(p+1, q, r, s)$ ,  $_{2}(p, q, r, s+1)$  sont connus. En remarquant:

1° que les nombres  $_2(pqrs)$  disparaissent pour p > 4 ou s > 4,

2° que les nombres  $_2(p \ q \ r \ s)$ , où p=s=4, s'annulent tout de même, parce qu'en général le point  $\mathcal{A}$  déterminé par  $a^4$  ne se trouve pas dans l'espace  $\mathcal{D}$  déterminé par  $d^4$ ,

3° qu'eu égard à la corrélation on a  $_2(p \ q \ r \ s) = _2(s \ r \ q \ p)$ , il est évident qu'on peut dériver successivement

```
nombres (4...3) et (3...4) des nombres (5...3) et (4...4),
          (4...2) ,, (2...4)
                                         (5...2) , (4...3) ,
          (4...1) , (1...4)
                                         (5...1) , (4...2) ,
          (4...0) , (0...4)
                                         (5..0) , (4..1) ,
             (3...3)
                                         (4...3) .. (3...4),
          (3...2) et (2...3)
                                         (4...2) , (3...3) ,
          (3..1) , (1..3)
                                         (4...1) , (3...2) ,
          (3..0) , (0..3)
                                         (4..0) , (3..1) ,
             (2...2)
                                         (3...2) , (2...3) ,
          (2...1) et (1...2)
                                         (3..1) , (2..2) ,
                                         (3..0) , (2..1) ,
          (2..0) , (0..2)
              (1..1)
                                         (2..1) , (1..2) ,
          (1..0) et (0..1)
                                         (2..0) , (1..1) ,
                                         (1..0) ,, (0..1).
               (0..0)
```

Toutefois, en suivant ce procédé, il faut qu'on y fasse attention que dans les formules de réduction, d'après la remarque générale faite dans le cas des coniques (numéro 6, alinéa 4), chaque dégénération  $x_d$  compte pour  $2^q$  quadriques  $x_q$ , chaque dégénération  $y_d$  compte pour  $2^r$  quadriques  $y_q$ , tandis que dans ce même ordre d'idées chaque cône  $(\Phi pqrs)_{12}$  d'après sa nature particulière compte pour  $2^p$  quadriques du système satisfaisant aux conditions posées. En d'autres termes la quadrique forme l'unité dans laquelle sont exprimés les nombres  $a, b_2, c_2, d, x, y$  des deux formules de réduction.

Ainsi l'on trouve le tableau suivant qui permet de contrôler les relations de récurrence qui y ont mené:

Nombres des cones satisfaisant à douze conditions simples.

$(\phi pqrs)_{11}$	a	$b_2$	$c_2$	d	x	y
(4601)	0	6	12	4	0	10
$(4511) \\ (4502)$	0	$\begin{array}{c c} 12 \\ 4 \end{array}$	$\begin{vmatrix} 24 \\ 8 \end{vmatrix}$	8	0	$\begin{array}{c c} 20 \\ 10 \end{array}$
(4421) $(4412)$	0 0	24 8	48	$\begin{array}{c} 16 \\ 2 \end{array}$	0	$\begin{array}{c} 40 \\ 20 \end{array}$
(4403)	0	1	2	0	0	3

$(\phi p q r s)_{11}$	а	$b_2$	$c_2$	d	x	y
(4331)	0	48	72	24	24	48
(4322)	0	16	24	4	8	24
(4313)	0	2	4	0	0	6
(4241)	0	72	76	24	68	32
(4232)	0	24	24	4	24	16
(4223)	0	4	4	0	4	4
(3701)	6	73	134	45	0	105
(3611)	12	134	244	82	0	190
(3602)	4	45	82	12	. 0	95
(3521)	24	244	440	148	0	340
(3512)	8	82	148	22	0	170
(3503)	1	12	22	1	0	30
(3431)	48	440	640	216	144	408
(3422)	16	148	216	40	48	204
(3413)	2	22	40	2	0	54
(3404)	0	1	2	0	0	3
(3341)	72	640	728	240	408	336
(3332)	24	216	240	48	144	168
(3323)	4	40	48	4	24	48
(3314)	0	2	4	0	0	6
(3251)	76	728	644	200	660	160
(3242)	24	240	200	40	232	80
(2801)	73	477	808	272	. 0	595
(2711)	134	808	1348	454	0	980
(2702)	45	272	454	73	0	490
(2621)	244	1348	2208	744	0	1580
(2612)	82	454	744	122	0	790
(2603)	12	73	128	8	0	155.
(2531)	440	2208	3056	1032	480	1840
(2522)	148	744	1032	200	160	920
(2513)	22	122	200	14	0	250
(2504)	1	8	14	0	$\begin{array}{c} 0 \\ 1360 \end{array}$	20
(2441)	640	3056	3472	1152	480	$\begin{array}{c} 1584 \\ 792 \end{array}$
(2432)	216	1032	1152	$\begin{vmatrix} 240 \\ 0 \end{vmatrix}$	450	34
(2414)	2	$\begin{array}{ c c c }\hline 14\\ 3472\\ \end{array}$	$\begin{array}{ c c c }\hline 24\\3248\end{array}$	1032	2240	960
$(2351) \\ (2261)$	$\begin{array}{c c} 728 \\ 644 \end{array}$	$\begin{vmatrix} 3472 \\ 3248 \end{vmatrix}$	$\begin{array}{c c} 5240 \\ 2528 \end{array}$	744	$\begin{array}{c c} 2240 \\ 2680 \end{array}$	320
(2201) $(1901)$	477	$\begin{vmatrix} 5246 \\ 2160 \end{vmatrix}$	3366	1131	0	2310
(1901) $(1811)$	272	1131	$\frac{3300}{1718}$	295	0	1715
(1721)	1348	5116	7536	2528	0	4900
(1712)	454	1718	2528	444	0	2450
(-1114)	T 17 E	1.10	1			1

	1				, , , , , , ,	
$(\phi p q r s)_{11}$	a	$b_2$	$ $ $c_2$	d	æ	y
(1703)	73	295	444	34	0	525
(1631)	2208	7536	9696	3248	960	5360
(1613)	122	444	644	52	0	740
(1604)	8	34	52	0	0	70
(1541)	3056	9696	10560	3472	2720	4480
(1514)	14	. 52	76	0	0	100
(0,10,0,1)	2160	7240	10160	3390	0	6300
(0911)	3366	10160	13588	4518	0	7980
(0902)	1131	3390	4518	828	0	3990
(0821)	5116	13588	16944	5600	0	9100
(0812)	1718	4518	5600	1066	0	4550
(0803)	295	828	1066	92	0	1120
(0731)	7536	16944	18816	6144	0	8400
(0722)	2528	5600	6144	1244	0	4200
(0713)	444	1066	1244	116	0	1190
(0704)	34	92	116	0	0	140
(0641)	9696	18816	18240	5792	0	6080
(0632)	3248	6144	5792	1200	0	3040
(0623)	644	1244	1200	128	0	900
(0614)	52	116	128	0	0	140
(0551)	10560	18240	15360	4640	0	3200
(0542)	3472	5792	4640	944	0	1600
(0533)	728	1200	944	104	0	480
(0524)	76	128	104	0	0	80
(0461)	9696	15360	11328	3168	0	960
(0452)	3056	4640	3168	608	0	480
(0443)	640	944	608	64	0	144
(0434)	72	104	64	0	0	24

Les nombres  $(\phi \ a^{\eta}b_{_2}^{\ q}e_2^{\ r}d^{\eta})$  ont été trouvés par Schubert. Et la relation générale

$$(\Phi pqrs) = (\Phi srqp)$$

qui découle de la remarque qu'en  $E_4$  le cône  $\phi$  est sa propre figure corrélative, peut servir à contrôler les autres résultats.

$$\beta$$
).... Nombres  $(\psi pqrs)_{12}$ .

Les nombres  $(\psi pqrs)_{12}$  figurent dans le dernier tableau de 5), la dégénération  $(\psi pqrs)_{12}$  ne différant guère de la figure  $(uabe\gamma d)_{12}$  étudiée en  $5\varepsilon$ .

$$\gamma$$
).... Nombres  $(\chi pqrs)_{12}$ .

Les nombres  $(\chi pqrs)_{12}$  se déduisent des nombres  $_2(pqr)$  de 7) à l'aide des formules générales

$$(\chi a_2^{\ p}b_2^{\ q}c^rd)_{12} = (a_2^{\ p}b_2^{\ q}c^r)_{11}, \ldots p+q+r=11, \ (\chi a_2^{\ p}b_2^{\ q}c^rd^2)_{12} = (a_2^{\ p}b_2^{\ q}c^{r+1})_{11}, \ldots p+q+r=10, \ (\chi a_2^{\ p}b_2^{\ q}c^rd^3)_{12} = (a_2^{\ p}b_2^{\ q}c^rc_c)_{11}, \ldots p+q+r=9, \ (\chi a_2^{\ p}b_2^{\ q}c^rd^3)_{12} = (a_2^{\ p}b_2^{\ q}c^rc_d)_{11}, \ldots p+q+r=8.$$

Ainsi dans les cas s = 1 et s = 2 les nombres ( $\chi pqrs$ ) ont été trouvés. Et en vertu des relations

$$5e^3c_c = 3e^5, \quad 5c^4c_c = 3e^6, \ 5e^2c_d = e^5, \quad 5e^3c_d = e^6$$

dont nous nous sommes déja servis en 5γ et en 5δ, les cas

$$(s=3, r=3), (s=3, r=4), (s=4, r=2), (s=4, r=3)$$

se ramènent aussi à des nombres  $_2(pqr)$ . Parce qu'évidemment les nombres  $(\chi pqrs)$  disparaissent dans les deux couples de suppositions

$$(s=3, r>4), \quad (s=4, r>3),$$

il nous reste à étudier les cinq cas

$$(s = 3, r < 3), (s = 4, r < 2).$$

Nous avons donc à chercher les nombres de coniques

$$(a_2^p b_2^q c_c)_{11}, \ldots, p+q=9, \ (a_2^p b_2^q c_c)_{14}, \quad (a_2^p b_2^q c_d)_{11}, \ldots, p+q=8, \ (a_2^p b_2^q c^2 c_c)_{14}, \quad (a_2^p b_2^q c_d)_{14}, \ldots, p+q=7.$$

Si les nombres des dégénérations  $\xi$ ,  $\eta$  des systèmes simplement infinis

$$(a_2{}^pb_2{}^qc_c)_{10},\ldots p+q=8, \ (a_2{}^pb_2{}^qc_c)_{10},\ (a_2{}^pb_2{}^qc_d)_{10},\ldots p+q=7, \ (a_2{}^pb_2{}^qc^2c_c)_{10},\ (a_2{}^pb_2{}^qc^d)_{10},\ldots p+q=6$$

ont été trouvés, les relations récurrentes

$$3 a_2 = 2 \xi + \eta + 2 c,$$
  
 $3 b_3 = \xi + 2 \eta + 4 c$ 

de 7) nous permettent de déduire les nombres  $(a_2^p b_2^q c^2 c_c)$ ,  $(a_2^p b_2^q c c_d)_{11}$  des nombres connus  $(a_2^p b_2^q c^3 c_c)_{11}$ ,  $(a_2^p b_2^q c^2 c_d)_{11}$ , les nombres  $(a_2^p b_2^q c_c)_{11}$ ,  $(a_2^p b_2^q c_d)_{11}$ , etc. Seulement nous pouvons nous épargner la peine de compléter les tableaux des nombres  $\xi$  et  $\eta$  de 6) en appliquant directement les équations que nous venons de citer aux systèmes simplement infinis  $(\chi pqrs)_{11}$  des dégénérations  $\chi$ . Car tous les nombres  $(\xi pqrs)_{11}$  et  $(\eta pqrs)_{11}$  sont connus. En effet, on a

$$(\xi pqrs)_{11} = (a^p b^{q_1 + q_2} c^r d^s)_{11}, \ (\eta \ pqrs) = (a^{p_1 + p_2} b^q c^r d^s)_{11},$$

de manière que les nombres  $(\xi pqrs)_{11}$  figurent dans le dernier tableau de  $\delta \delta$  et les nombres  $(\eta pqrs)_{11}$  dans le dernier tableau de  $\delta \gamma$ . Donc, au moyen des relations récurrentes que nous venons d'indiquer, on déduit successivement

les nombres 
$$(\chi a_2^p b_2^q e^2 d^3)_{12}$$
 des nombres  $(\chi a_2^p b_2^q e^3 d^3)_{12}$ ,  
,,  $(\chi a_2^p b_2^q e d^3)_{12}$  ,,  $(\chi a_2^p b_2^q e^2 d^3)_{12}$ ,  
,,  $(\chi a_2^p b_2^q e^3 d^3)_{12}$  ,,  $(\chi a_2^p b_2^q e^2 d^3)_{12}$ 

et de même

les nombres 
$$(\chi a_2^p b_2^q c d^i)_{12}$$
 des nombres  $(\chi a_2^p b_2^q c^2 d^i)_{12}$  et ,, , ,  $(\chi a_2^p b_2^q d^i)_{12}$  , , , ,  $(\chi a_2^p b_2^q c d^i)_{12}$ .

Nous donnons les nombres  $(\chi pqrs)_{12}$  en deux tableaux qui impiètent l'un sur l'autre; le premier contient tous les nombres  $(\chi pqrs)_{12}$  qu'on déduit immédiatement des nombres  $_2(pqr)$  de 7), l'autre permet de contrôler les relations de récurrence qui y ont mené.

# Nombres $(\chi pqrs)_{12}$ .

(4341) = 288	(0831) =	590	(4422) = 704   (0552) =	5
(4251) = 80	(0741) =	180	(4332) = 288 (6033) =	12
(4161) = 10	(0651) =	40	(4242) = 80 (5133) =	24
(3801) = 3960	(0561) =	5	(4152) = 10 (4233) =	48
(3711) = 2760	(10,0,0,2) =	30	(3702) = 2760 (3333) =	72
(3621) = 1880	(9102) =	60	(3612) = 1880   (2433) =	72
(3531) = 1000	(9012) =	45	(3522) = 1000   (1533) =	42
(3441) = 408	(8202) =	120	(3432) = 408   (0633) =	24
(3351) = 120	(8112) =	90	(3342) = 120   (5043) =	3
(3261) = 20	(8022) =	50	(3252) = 20 (4143) =	6
(2901) = 5540	(7302) =	240	(2802) = 3560   (3243) =	12
(2811) = 3560	(7212) =	180	(2712) = 2180   (2343) =	12
(2721) = 2180	(7122) =	100	(2622) = 1080   (1443) =	6
(2631) = 1080	(7032) =	40	(2532) = 420   (0543) =	3
(2541) = 420	(6402) =	480	(2442) = 120   (6024) =	4
(2451) = 120	(6312) =	360	(2352) = 20   (5124) =	8
(2361) = 20	(6222) =	200	$(1902) = 3690 \mid (4224) = -$	16
(1,10,0,1) = 6460	(6132) =	-80	$(1812) = 1910 \mid (3324) =$	24
(1911) = 3690	(6042) =	20	(1722) = 820   (2424) =	24
(1821) = 1910	(5502) =	960	(1632) = 280   (1524) =	14
(1731) = 820	(5412) =	720	(1542) = 70   (0624) =	8
(1641) = 280	(5322) =	400	(1452) = 10   (5034) =	1
(1551) = 70	(5232) =	160	(0,10,0,2) = 3390   (4134) =	2
(1461) = 10		40	(0912) = 1545   (3234) =	4
(0,11,0,1) = 6620	(5052) =	-	(0822) = 590   (2334) =	4
(0,10,1,1) = 3390	(4602) = 1		(0732) = 180   (1434) =	2
(0921) = 1545	(4512) = 1	280	(0642) = 40   (0534) =	1

$(\chi pqrs)_{11}$	$a_2$	$b_2$	c	ξ	и
(8003)	18	36	27	0	0
(7103)	36	72	54	0	0.
(7013)	27	54	23	0	35
(6203)	72	144	108	0	0
(6113)	54	108	46	0	70
(6023)	23	46	12	0	45
(5303)	144	288	216	0	0
(5213)	108	216	92	0	140
(5123)	46	92	24	0	90
(5033)	12	.24	3	0	30
(4403)	288	528	384	48	0
(4313)	216	384	168	48	216
(4223)	92	168	48	16	148

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	60 9 0 40
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
(3323)         168         240         72         96         1           (3233)         48         72         12         24           (3143)         6         12         0         0           (2603)         816         1012         604         620           (2513)         552         604         248         500         1           (2423)         240         248         72         232         1           (2333)         72         72         12         72           (2243)         12         12         0         12	40
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	68 - 72
(2603)     816     1012     604     620       (2513)     552     604     248     500     1       (2423)     240     248     72     232     1       (2333)     72     72     12     72       (2243)     12     12     0     12	18
(2513)     552     604     248     500     1       (2423)     240     248     72     232     1       (2333)     72     72     12     72       (2243)     12     12     0     12	()
(2423)     240     248     72     232     1       (2333)     72     72     12     72       (2243)     12     12     0     12	60
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	12
(2243) 12 12 0 12	48
	12
	()
(1613)   604   468   166   740	0
(1523) $248$ $166$ $42$ $330$	0
(1433) $72$ $42$ $6$ $102$	()
(1343) $12$ $6$ $0$ $18$	0
(0803) 974 828 341 1120	0
(0713) $468$ $341$ $107$ $595$	0
(0623) $166$ $107$ $24$ $225$	0
(0533) 42 24 3 60	0
(0443) 6 3 0 9	0
(7004) 4 8 6 0	0
(6104) 8 16 12 0	0
(6014) 6 12 4 0	10
(5204) 16 32 24 0	()
	20
(5024) 4 8 1 0	10
(4304) 32 64 48 0	()
	4()
	20
(4034) 1 2 0 0	3
(3404) $64$ $104$ $72$ $24$	()
(3314) 48 72 24 24	48
(3224) 16 24 4 8	24
(3134) 2 4 0 0	6
(2504) 104 128 76 80	()
	32
	1 /1
(2234) 4 4 0 4	16
(1604)   128   116   52   140	16 4 0

$(\chi pqrs)_{11}$	$a_2$	$b_2$	c	ξ	" и
(1514)	76	52	14	0	100
(1424)	24	14	2	34	0
(1334)	4	2	0	6	0
(0704)	116	92	34	140	0
(0614)	52	34	. 8	70	. 0
(0524)	14	8	1	20	. 0
(0434)	2	1	0	3	0

Les nombres  $(\chi a_2^p b_2^q e_2^r d^4)_{12}$  des coniques en  $E_3$  ont été trouvés par Schubert.

## 9. Les nombres des quadriques $(a_2^p b_2^q c_2^r d^s)_{12}$ .

Pour un système simplement infini de quadriques en  $E_4$  on a les trois relations

$$2c_2 = \chi + 2d_2 + b_2,$$
  
 $2b_2 = \psi + c_2 + a_2,$   
 $2a_2 = \varphi + b_2;$ 

on les démontre de la manière suivante:

Considérons d'abord dans un plan donné C un faisceau de rayons à sommet A et faisons correspondre l'un à l'autre deux rayons  $B_4$ ,  $B_2$  de ce faisceau qui passent par les deux points d'intersection de C avec une même quadrique du système donné. Ainsi nous engendrons entre les rayons de ce faisceau une correspondance  $(c_2, c_2)$ , chaque rayon de ce faisceau rencontrant  $c_2$  quadriques du système donné; donc il y a  $2c_2$  coïncidences. Sur la courbe de l'ordre  $c_2$  qui est en C le lieu des points d'intersection avec les quadriques du système, nous trouvons trois groupes de points caractérisant une coïncidence, les  $\chi$  points d'intersection de C avec les plans doubles des dégénérations  $\chi$ , les  $b_2$  points de contact avec les quadriques qui touchent le plan C, et les  $2d_2$  points d'intersection de C avec les quadriques dont les espaces contiennent le sommet S du faisceau. Donc  $2c_2 = \chi + b_2 + 2d_2$ .

Considérons ensuite dans un espace donné D un faisceau de plans dont une droite B de D soit l'axe et faisons correspondre l'un à l'autre deux plans  $C_1$ ,  $C_2$  de ce faisceau qui touchent une même quadrique du système donné. Cela revient à dire qu'entre les plans

 $C_1$ ,  $C_2$  il existe une correspondance  $(b_2, b_2)$ . Sur la courbe gauche qui forme en D le lieu des points d'intersection avec les quadriques du système, on retrouve les  $2b_2$  coïncidences de cette correspondance dans les  $\psi$  intersections avec les droites doubles des dégénérations  $\psi$ , les  $a_2$  points de contact de D avec des quadriques du système et les  $c_2$  points d'intersection de B avec des quadriques du système. Donc  $2b_2 = \psi + a_2 + c_2$ .

Considérons enfin le faisceau d'espaces dont un plan donné C est le plan de base, et faisons correspondre l'un à l'autre deux espaces  $D_1$ ,  $D_2$  qui touchent une même quadrique du système donné. Alors les  $2a_2$  coïncidences de cette correspondance  $(a_2, a_2)$  dérivent des cônes  $\varphi$  du système et des  $b_2$  quadriques qui touchent le plan C. Donc  $2a_2 = \varphi + b_2^{-1}$ .

Les relations que nous venons de démontrer, nous donnent

$$4a_2 = 3 \phi + 2 \psi + \chi + 2d_2,$$
  

$$4b_2 = 2 \phi + 4 \psi + 2 \chi + 4d_2,$$
  

$$4c_2 = \phi + 2 \psi + 3 \chi + 6d_2,$$

où nous conservons le facteur 2 dans la seconde équation pour faire ressortir à quel titre ces trois équations peuvent être regardées comme une extension naturelle des deux équations

$$3a_2 = 2 \xi + \eta + 2c,$$
  
 $3b_2 = \xi + 2 \eta + 4c,$ 

du numéro 7). En les multipliant par  $a_2^p b_2^q c_2^r d^{s-4}$ , où p+q+r+s=13, on voit qu'elles expriment les trois nombres  $(a_2^{p+1}b_2^q c_2^r d^{s-4})$ ,  $(a_2^p b_2^{q+1} c_2^r d^{s-4})$ ,  $(a_2^p b_2^q c_2^{r+4} d^{s-4})$  en  $(a_2^p b_2^q c_2^r d^s)$  et les quantités connues  $\phi a^p b_2^q c_2^r d^{s-4}$ ,  $\psi a^p b^q c^r d^{s-4}$ ,  $\chi a_2^p b_2^q c_2^r d^{s-4}$ . Donc elles nous permettent de trouver tous les nombres  $a_2^p b_2^q c_2^r d_2^s$ , où p+q+r+s=13. Seulement, parce que les nombres  $\phi_q, \psi_q, \chi_q$  de ces équations sont exprimées en quadriques comme unité et que les valeurs trouvées pour  $(\phi p q r s)_{14}$ ,  $(\psi p q r s)_{14}$ ,  $(\chi p q r s)_{14}$  se rapportent aux dégénérations  $\phi_d, \psi_d, \chi_d$  comme unités, il faut qu'on y fasse attention qu'on a  $\phi_q = 2^p \phi_d$ ,  $\psi_q = 2^q \psi_d$ ,  $\chi_q = 2^r \chi_d$ .

<sup>&#</sup>x27;) Iei la courbe gauche qui figure dans la déduction de la deuxième formule de réduction, est de l'ordre  $b_2$ , tandis que dans la figure qui mène à la troisième formule de réduction, le lieu des points de contact des espaces D par C avec les quadriques du système est une courbe tordue de l'ordre  $a_2 + b_2$ , chaque espace D par C en contenant  $a_2$  points hors de C et  $b_2$  points en C.

Pour l'évaluation du nombre de quadriques représenté par (4621) on trouve ainsi, en employant quatre fois de suite la seconde des trois formules, avec une notation transparenté

$$2 (4621) = (\phi + 2 \psi + \chi) (4521) + 2 (4522),$$

$$2 (4522) = (\phi + 2 \psi + \chi) (4422) + 2 (4423),$$

$$2 (4423) = (\phi + 2 \psi + \chi) (4323) + 2 (4324),$$

$$2 (4324) = (\phi + 2 \psi + \chi) (4224);$$

car (4225) disparait 1). Cela donne immédiatement

$$2\ (4621) = (\phi + 2\ \psi + \chi)\left[(4521) + (4422) + (4323) + (4224)\right],$$
 ou

$$2 (4621) = 24(24 + 16 + 4 + 0) + 2 (0 + 24, 27 + 23, 27 + 22, 10) + 22 (1280 + 704 + 168 + 16) = 10752.$$

Ainsi l'on peut construire le tableau des nombres  $(pqrs)_{13}$ . Pour épargner de l'espace nous avons divisé ce tableau en deux parties. La première partie, se rapportant aux cas s = 0, s = 1, s = 2, ne donne que les résultats, la seconde partie s = 3, s = 4 permet d'en contrôler les relations mutuelles.

#### Nombres des quadriques satisfaisant à treize conditions simples.

```
(13,0,0,0) =
               5|(9220) =
                           180|(7330) =
                                         1080(5800) =
                                                       1280
              10(9130) =
                           270(7240) =
(12,1,0,0) =
                                         1620|(5710) =
                                                       1920
(12,0,1,0) =
              15(9040) =
                           405|(7150) =
                                         2220|(5620) =
                                                       2880
(11,2,0,0) =
              20(8500) =
                           160(7060) =
                                         2630(5530) = 4320
              30(8410) =
                           240|(6700) =
(11,1,1,0) =
                                         640|(5440) = 6480
(11,0,2,0) =
              45(8320) =
                           360(6610) =
                                          960(5350) = 8880
              40(8230) =
(10,3,0,0) =
                            540(6520) =
                                         1440|(5260) = 10520
(10,2,1,0) =
              60(8140) =
                            810(6430) =
                                         2160(5170) = 10580
(10,1,2,0) =
              90(8050) =
                          1110(6340) =
                                         3240(5080) = 9220
(10,0,3,0) =
             135|(7600) =
                           320(6250) =
                                         4440(4900) =
                                                       2496
   (9400) =
             80(7510) =
                           480(6160) =
                                         5260(4810) =
                                                       3712
   (9310) =
             120|(7420) =
                           720(6070) =
                                         5290|(4720) =
                                                       5504
```

<sup>&#</sup>x27;) On peut diminuer le travail en supprimant la dernière des quatre équations. Car les nombres  $(p \ q \ r \ d)$ , où p+q+r=9, sont les nombres des quadriques satisfaisant dans l'espace ordinaire à neuf conditions simples. Seulement nous préférons de faire ressortir que ces nombres qu'on pourrait déduire d'une étude antérieure (voir Schubert "Kalkül" pp. 104-105), s'obtiennent ici à l'aide des formules générales.

```
(4630) = 8128
                    (0,11,2,0) = 22600
                                           (5251) =
                                                     6080
   (4540) = 11936
                    (0,10,3,0) = 26080
                                           (5161) =
                                                     5320
   (4450) = 16096
                       (0940) = 28416
                                           (5071) =
                                                     3930
                                           (4801) =
   (4360) = 18992
                       (0850) = 28800
                                                     2464
                                           (4711) =
   (4270) = 19304
                       (0760) = 26880
                                                     3648
   (4180) = 16968
                       (0670) = 23040
                                           (4621) =
                                                     5376
   (4090) = 13411
                       (0580) = 18240
                                           (4531) =
                                                     7872
                                           (4441) = 10128
(3,10,0,0) = 4560
                       (0490) = 13536
                                           (4351) = 10944
   (3910) =
             6624
                    (0,3,10,0) =
                                 9600
   (3820) =
             9536
                    (0.2,11,0) =
                                 6580
                                           (4261) = 9808
                                                     7316
   (3730) = 13568
                                           (4171) =
                    (0,1,12,0)=
                                 4390
   (3640) = 19008
                    (0,0,13,0) =
                                 2865
                                           (4081) =
                                                     4927
   (3550) = 24640
                    (12,0,0,1) =
                                    10
                                           (3901) =
                                                     4344
   (3460) = 28384
                                    20
                                           (3811) =
                                                     6224
                    (11,1,0,1) =
                                                     8800
   (3370) = 28656
                                    30
                                           (3721) =
                    (11,0,1,1) =
   (3280) = 25408
                    (10,2,0,1) =
                                    40
                                           (3631) = 12224
   (3190) = 20198
                                    60
                                           (3541) = 15136
                    (10,1,1,1) =
                                           (3451) = 16064
(3,0,10,0) = 15015
                    (10,0,2,1) =
                                    90
                       (9301) =
                                           (3361) = 14464
(2,11,0,0) = 7560
                                    80
(2,10,1,0) = 10560
                       (9211) =
                                   120
                                           (3271) = 11080
   (2920) = 14496
                                           (3181) = 7494
                       (9121) =
                                   180
   (2830) = 19456
                       (9031) =
                                  270
                                           (3091) =
                                                     4916
   (2740) = 25344
                       (8401) =
                                  160
                                        (2,10,0,1) =
                                                     6780
   (2650) = 30720
                       (8311) =
                                           (2911) =
                                                     9216
                                  240
                                           (2821) = 12208
   (2560) = 33600
                       (8221) =
                                  360
   (2470) = 32736
                                           (2731) = 15616
                       (S131) =
                                  540
   (2380) = 28416
                       (8041) =
                                  705
                                           (2641) = 18048
   (2290) = 22324
                       (7501) =
                                  320
                                           (2551) = 18240
(2.1.10.0) = 16470
                       (7411) =
                                  480
                                           (2461) = 15936
(2,0,11,0) = 11625
                       (7321) =
                                  720
                                           (2371) = 12048
(1,12,0,0) = 11200
                       (7231) =
                                 1080
                                           (2281) = 8116
                                           (2191) =
(1,11,1,0) = 14840
                       (7141) =
                                 1410
                                                     5308
                                        (2,0,10,1) =
                                                     3390
(1,10,2,0) = 19120
                       (7051) =
                                 1520
   (1930) = 23744
                       (6601) =
                                  640
                                       (1,11,0,1) =
                                                     9240
   (1840) = 28032
                       (6511) =
                                  960
                                       (1.10.1.1) = 11700
                                           (1921) = 14184
   (1750) = 30720
                       (6421) =
                                 1440
                                 2160
                                           (1831) = 16160
   (1660) = 30720
                       (6331) =
   (1570) = 27840
                                           (1741) = 16704
                       (6241) =
                                 2820
   (1480) = 22944
                       (6151) =
                                 3040
                                           (1651) = 15360
   (1390) = 17472
                       (6061) =
                                 2660
                                           (1561) = 12480
(1,2,10,0) = 12620
                       (5701) =
                                 1280
                                           (1471) = 9024
                       (5611) =
                                 1920
                                           (1381) =
(1,1,11,0) = 8770
                                                     6000
                                 2880
(1,0,12,0) = 5915
                       (5521) =
                                           (1291) =
                                                     3884
                                                     2460
(0,13,0,0) = 14960
                       (5431) =
                                 4320
                                       (1,1,10,1) =
(0,12,1,0) = 18714
                       (5341) =
                                 5640 \mid (1,0,11,1) =
                                                     1530
```

(0,12,0,1) = 11240	(6232) = 940	(2542) = 5856
(0,11,1,1) = 13240	(6142) = 990	(2452) = 4896
(0,10,2,1) = 14780	(6052) = 820	(2362) = 3440
(0931) = 15376	(5602) = 640	(2272) = 2092
(0841) = 14592	(5512) = 960	(2182) = 1250
(0751) = 12480	(5422) = 1440	(2092) = 736
(0661) = 9600	(5332) = 1880	(1,10,0,2) = 3850
(0571) = 6720	(5242) = 1980	(1912) = 4644
(0481) = 4416	(5152) = 1640	(1822) = 5248
(0391) = 2832	(5062) = 1110	(1732) = 5344
(0,2,10,1) = 1780	(4702) = 1216	(1642) = 4768
(0,1,11,1) = 1100	(4612) = 1792	(1552) = 3680
(0,0,12,1) = 670	(4522) = 2624	(1462) = 2464
(11,0,0,2) = 10	(4432) = 3376	(1372) = 1488
(10,1,0,2) = 20	(4342) = 3576	(1282) = 884
(10,0,1,2) = 30	(4252) = 3056	(1192) = 518
(9202) = 40	(4162) = 2092	(1,0,10,2) = 300
(9112) = 60	(4072) = 1269	(0,11,0,2) = 4310
(9022) = 90	(3802) = 2072	(0,10,1,2) = 4770
(8302) = 80	(3712) = 2928	(0922) = 4896
(8212) = 120	(3622) = 4064	(0832) = 4544
(8122) = 180	(3532) = 5024	(0742) = 3744
(8032) = 235	(3442) = 5232	(0652) = 2720
(7402) = 160	(3352) = 4512	(0562) = 1760
(7312) = 240	(3262) = 3208	(0472) = 1056
(7222) = 360	(3172) = 1954	(0382) = 624
(7132) = 470	(3082) = 1169	(0292) = 364
(7042) = 495	(2902) = 3056	(0,1,10,2) = 200
(6502) = 320	(2812) = 4040	(0,0,11,2) = 120
(6412) - 480	(2722) = 5152	
(6322) = 720	(2632) = 5920	

(pqrs)	$a_2$	$b_2$	$c_2$	d	φ	Ψ	χ
(9003)	5	10	15	1	0	0	18
(8103)	$\frac{10}{15}$	20	$\begin{vmatrix} 30 \\ 45 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 2\\ 3 \end{vmatrix}$	0	0 0	36
(8013) $(7203)$	$\frac{10}{20}$	40	60	4	0	0	54
(7113)	30	60	90	6	0	0	108
(7023)	45	90	100	9	0	35	92
(6303) $(6213)$	$\begin{array}{c} 40 \\ 60 \end{array}$	$\begin{array}{ c c } 80 \\ 120 \end{array}$	$\begin{array}{ c c }\hline 120\\180\\ \end{array}$	8	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	144 216

(pqrs)	$ a_2 $	$\delta_2$	$  c_2  $	. d	· φ	Ψ	χ
(6123)	90	180	200	18	0	70	184
(6033)	100	200	165	17	0	135	96
(5403)	80	160	240	16	0	0	288
(5313)	120	240	360	24	0	0	432
(5223)	180	360	400	36	0	140	368
(5133)	200	400	330	34	0	270	192
(5043)	165	330	210	21	0	285	45
(4503)	160	304	448	32	16	0	528
(4413)	240	448	656	48	32	. 0	768
(4323)	360	656	736	72	64	216	672
(4233)	400	736	628	68	64	444	384
(4143)	330	628	404	42	32	522	96
(4053)	210	404	223	.16	16	375	0
(3603)	304	512	720	56	96	0	816
(3513)	448	720	992	80	176	0	1104
(3423)	656	992	1088	112	320	240	960
(3333)	736	1088	936	104	384	504	576
(3243)	628	936	632	68	320	612	192
(3153)	404	632	350	34	176	510	0
(3063)	223	350	192	17	96	285	0
(2703)	512	732	952	80	292	0	1012
(2613)	720	952	1184	104	488	0	1208
(2523)	992	1184	1216	128	800	160	992
(2433)	1088	1216	1008	112	960	336	576
(2343)	936	1008	672	72	864	408	192
(2253)	632	672	372	36	592	340	0
(2163)	350	372	204	18	328	190	0
(2073)	192	204	111	9	180	105	0
(1803)	732	874	1016	92	590	0	974
(1713)	952	1016	1080	104	888	0	936
(1623)	1184	1080	976	104	1288	0	664
(1533)	1216	976	736	80	1456	0	336
(1443)	1008	736	464	48	1280	0	96
(1353)	672	464	256	24	880	0	0
(1263)	372	256	140	$\frac{12}{c}$	488	0	0
(1173) $(1083)$	204	140	76	$\frac{6}{3}$	268	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\frac{0}{0}$
(1053) $(0903)$	111	76	41		146	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	828
(0903) $(0813)$	874	$920 \\ 966$	966	$\begin{array}{c} 92 \\ 92 \end{array}$	$\begin{array}{ c c c c }\hline 828 \\\hline 1066 \\ \end{array}$	0	682
(0513) $(0723)$	$     \begin{array}{c c}       1016 \\       1080     \end{array} $	900	$916 \\ 752$	80	1244	0	428
(0723) $(0933)$	976	752	528	56	1244	0	192
(0000)	970	102	920	90	1200	U	102

(pqrs)	$a_2$	$b_2$	$c_2$	d	φ	ψ	χ
(0543)	736	528	320	32	944	0	48
(0453) $(0363)$	$oxed{464} \ 256$	$\frac{320}{176}$	$\begin{array}{ c c }\hline 176\\ 96\\ \end{array}$	16 8	608 336	$0 \\ 0$	0
(0273) $(0183)$	$\begin{bmatrix} 140 \\ 76 \end{bmatrix}$	$\begin{array}{c} 96 \\ 52 \end{array}$	52 28	$\begin{vmatrix} 4 \\ 2 \end{vmatrix}$	$\begin{array}{ c c c }\hline 184 \\ 100 \\ \end{array}$	$0 \\ 0$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
(0093)	41	28	15	1	54	0	0

# 10. Les nombres des dégénérations $\varkappa, \lambda, \mu, \nu$ d'un système simplement infini d'hyperquadriques.

Dans son espace  $E_4$  l'hyperquadrique est une figure à quatorze dimensions  $^1$ ). On obtient donc un système simplement infini d'hyperquadriques en imposant à cette figure un ensemble de conditions équivalant à treize conditions simples.

Chez les hyperquadriques il faut distinguer quatre conditions simples  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$ ,  $d_2$ . Par  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$  nous indiquons respectivement qu'un espace donné D, un plan donné C, une droite donnée B touchent l'hyperquadrique, ce qui implique que l'hyperquadrique est coupée par l'espace D suivant un cône, par le plan C suivant deux droites (réelles ou imaginaires), par la droite B en deux points coïncidés; tandis que  $d_2$  exprime qu'un point donné A fasse partie de l'hyperquadrique. Ainsi nous nous occuperons des systèmes d'hyperquadriques représentés par le symbole  $(a_2^p b_2^q c_2^r d_2^s)_{14}$ , ou, en forme plus condensée, par  $_2(pqrs)_{14}$ .

Un système simplement infini d'hyperquadriques admet un nombre fini de chacune des dégénérations  $\varkappa$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  caractérisées respectivement par la possession d'un point, d'une droite, d'un plan, d'un

<sup>1)</sup> On démontre qu'une hyperquadrique est déterminée par 14 points en faisant voir qu'il y a une hyperquadrique (et une seule) qui passe par un point quelconque et par deux quadriques situées en deux espaces différents et coupant le plan d'intersection de ces espaces suivant la même conique.

Comme le démontre le nombre des coefficients de l'équation correspondante les nombres 5, 9, 14, etc.... de points qui déterminent une conique, une quadrique, une hyperquadrique, etc., représentent en même temps les nombres de dimensions d'une conique, d'une cubique plane, d'une quartique plane, etc. En désignant la série de ces nombres par  $u_2$ ,  $u_3$ ,  $u_4$ , etc. on a, en général, comme le prouve la déduction géométrique indiquée plus haut, la relation récurrente  $u_{n+1} = 2u_n - u_{n-1} + 1$ .

espace doubles. La dégénération z est un hypercône quadrique; cet hypercône est déterminé, si l'on connaît le sommet et neuf points, ce qui fait voir qu'il admet 4 + 9 = 13 dimensions. La dégénération à se compose des droites qui s'appuient sur une droite et une conique données, la droite croisant le plan de la conique. Elle a pour espaces tangents les espaces qui contiennent un de deux points déterminés de la droite donnée qui en forme la droite double; de manière qu'elle est déterminée, si l'on connaît la droite double, cinq points et les deux points singuliers sur la droite double, ce qui démontre qu'elle est une figure de 6 + 5 + 2 = 13 dimensions. La dégénération  $\mu$  est en  $E_4$  la figure corrélative de  $\lambda$ ; ses points sont distribués en deux espaces qui se coupent suivant un plan portant une conique touchée par tous ses espaces tangents. Et la dégénération y est de la même manière la figure corrélative de z et donc une quadrique dont l'espace support forme l'espace double de la dégénération.

A cause de la corrélation les nombres  $(\varkappa pqrs)_{13}$  et  $(\varkappa pqrs)_{13}$  sont respectivement égaux à  $(\varkappa srqp)_{13}$  et  $(\varkappa srqp)_{13}$ . Cette remarque facilite la détermination des nombres des dégénérations,

$$\alpha$$
).... Les nombres  $\varkappa$  et  $\nu$ .

Les nombres (vpqrs)<sub>13</sub> ont été donnés dans le tableau précédent.

$$\beta$$
).... Les nombres  $\lambda$  et  $\mu$ .

Les nombres  $(\mu pqrs)_{13}$  ne diffèrent de zéro que pour 1 < s < 9. Et les nombres  $(\mu pqrs)_{13}$  qui ne disparaissent pas, se déduisent des nombres  $(\chi pqrs)_{12}$  de  $8\gamma$  et des nombres de coniques  $_2(pqr)_{14}$  de 7).

Si nous désignons le nombre  $(\mu a_2{}^p b_2{}^q e_2{}^r d^s \delta^t)_{13}$ , où d et  $\delta$  représentent les deux espaces de la dégénération  $\mu$ , par  $(\mu pqrst)$  et que nous supprimons les indices 2 et 11 de  $_2(pqr)_{14}$ , nous trouvons

```
 \begin{array}{lll} (\mu pqr2) = & (\mu pqr11) = & (pqr) \; , \\ (\mu pqr3) = & 3(\mu pqr21) = & 3(\chi pqr2) = & 3(p,q,r+1) \; , \\ (\mu pqr4) = & 4(\mu pqr31) + & 3(\mu pqr22) = & 4(\chi pqr3) + 3(p,q,r+2) \; , \\ (\mu pqr5) = & 5(\mu pqr41) + 10(\mu pqr32) = & 5(\chi pqr4) + 10(p,q,r+1)c_c \; , \\ (\mu pqr6) = & 15(\mu pqr42) + 10(\mu pqr33) = & 15(p,q,r+1)c_d + 10(\mu pqr)c_c^2 \; , \\ (\mu pqr7) = & 35(\mu pqr43) = & 35(pqr)c_c^2 \; , \\ (\mu pqr8) = & 35(\mu pqr44) = & 35(pqr)c_d^2 \; . \end{array}
```

.

A l'aide des formules générales du premier alinéa de  $8\gamma$  on a d'abord :

$$(\mu pqr5) = 5 (\chi pqr4) + 10 (\chi p, q, r + 1, 3),$$

ce qui démontre que les nombres ( $\mu pqr5$ ) sont connus, tout aussi bien que les nombres ( $\mu pqr2$ ), ( $\mu pqr3$ ), ( $\mu pqr4$ ).

D'un autre côté, en exprimant  $(\mu pqrs)$ , où s=5,6,7,8, à l'aide des mêmes formules générales de  $8\gamma$  par les nombres  $_2(pqr)_{11}$ , on trouve la relation

$$(\mu pqr8) = (\mu p, q, r + 1, 7) = (\mu p, q, r + 2, 6) = (\mu p, q, r + 3, 5).$$

Car on a pour 
$$p+q+r=5$$
 
$$(\mu pqr8)=35\;(pqr)\;c_d^{\;2},$$
 
$$(\mu p,q,r+1,\;7)=35\;(pqr)\;c\;c_cc_d,$$
 
$$(\mu p,q,r+2,\;6)=15\;(pqr)\;c^3c_d+10\;(pqr)\;c^2c_c^{\;2},$$
 
$$(\mu p,q,r+3,\;5)=\;5\;(pqr)\;c^3c_d+10\;(pqr)\;c^4c_c;$$

tandis que les relations du numéro 2) donnent en effet

$$7c_d^2 = 7c \ c_c c_d = 3c^3 c_d + 2c^2 c_c^2 = c^3 c_d + 2c^4 c_c = 7 \ C.$$

D'après les indications que nous venons de donner, on construit sans peine le tableau des nombres  $(\mu pqrs)_{13}$ .

## Tableau des nombres $(\mu pqrs)_{13}$ .

```
(6205) = 1160
                (4504) = 5952
                                  (3253) =
                                               60
                                                      (1633) =
                                                                 715
 (6142) =
            80
                (4432) = 704
                                  (3244) =
                                              108
                                                      (1624) =
                                                                1505
                (4423) = 2112
 (6133) =
           240
                                  (3235) =
                                              140
                                                      (1615) =
                                                                1920
 (6124) =
           424
                (4414) = 3648
                                  (3226) =
                                                      (1606) =
                                              140
                                                                1920
                (4405) = 4160
 (6115) =
                                  (3217) -
                                              140
                                                      (1552) =
           520
                                                                   70
 (6106) =
           520
                (4342) = 288
                                  (3208) =
                                              140
                                                      (1543) =
                                                                 210
 (6052) =
            20
                (4333) = 864
                                  (2902) =
                                            5540
                                                      (1534) =
                                                                 378
 (6043) =
            60
                (4324) = 1536
                                  (2812) =
                                            3560
                                                      (1525) =
                                                                 490
 (6034) =
           108
                (4315) = 1920
                                  (2803) = 10680
                                                      (1516) =
                                                                 490
                (4306) = 1920
 (6025) =
           140
                                  (2722) =
                                            2180
                                                      (1507) =
                                                                 490
 (6016) =
           140
                (4252) =
                            80
                                  (2713) =
                                                      (1462) =
                                            6540
                                                                  10
 (6007) = 140
                (4243) =
                          240
                                  (2704) = 10908
                                                      (1453) =
                                                                  30
 (5602) = 1280
                (4234) =
                          432
                                  (2632) =
                                            1080
                                                      (1444) =
                                                                  54
                (4225) =
 (5512) = 960
                          560
                                  (2623) =
                                            3240
                                                      (1435) =
                                                                  70
                                                      (1426) =
 (5503) = 2880
                (4216) =
                          560
                                  (2614) - ...
                                            5656
                                                                  70
 (5422) = 720
                (4207) =
                          560
                                  (2605) =
                                                      (1417) =
                                                                  70
                                            6680
                           10
 (5413) = 2160
                (4162) =
                                  (2542) -
                                             420
                                                      (1408) =
                                                                  70
 (5404) = 3312
                (4153) =
                           30
                                                  (0,11,0.2) =
                                  (2533) = -
                                            1260
                                                                6620
 (5332) = 400
                (4144) =
                            54
                                  (2524) =
                                            2252
                                                  (0.10.1.2) =
                                                                3390
(5323) = 1200
                (1135) -
                            70
                                  (2515) =
                                                  (0,10,0,3) = 10170
                                            2860
 (5314) = 2064
                (4126) =
                            70
                                  (2506) =
                                            2860
                                                      (0922) =
                                                                1545
 (5305) = 2320
                (4117) =
                            70
                                  (2452) =
                                              120
                                                      (0913) =
                                                                 485
(5242) = 160
                (4108) =
                            70
                                  (2443) =
                                              360
                                                      (0904) =
                                                                7947
                                                      (0832) =
(5233) = 480
                (3802) = 3960
                                  (2434) =
                                              648
                                                                 590
 (5224) = 848
                (3712) = 2760
                                  (2425) =
                                              840
                                                      (0823) =
                                                                1770
 (5215) = 1040
                (3703) = 8280
                                  (2416) =
                                              840
                                                      (0814) =
                                                                2634
(5206) = 1040
                (3622) = 1880
                                  (2407) -
                                                      (0805) =
                                              840
                                                                3770
(5152) =
           40
                (3613) = 4140
                                  (2362) =
                                               20
                                                      (0742) =
                                                                 180
                (3604) = 8904
(5143) =
           120
                                  (2353) =
                                               60
                                                      (0733) =
                                                                 540
 (5134) =
           216
                (3532) = 1000
                                  (2344) =
                                                      (0724) =
                                                                1218
                                              108
           280
(5125) =
                (3523) = 3000
                                  (2335) =
                                             140
                                                     (0715) =
                                                                1240
(5116) =
                                                                1240
           280
                (3514) = 5208
                                  (2326) =
                                              140
                                                     (0706) =
(5107) =
           280
                (3505) = 6040
                                  (2317) =
                                             140
                                                     (0652) =
                                                                  40
(5062) =
                (3442) = 408
                                                                 120
             5
                                  (2308) =
                                             140
                                                     (0643) =
(5053) =
            15
                (3433) = 1224 (1,10,0,2) =
                                            6460
                                                     (0634) =
                                                                 216
(5044) =
            27
                (3424) = 2184
                                  (1912) =
                                            3690
                                                     (0625) =
                                                                 280
                (3415) = 2760
                                  (1903) = 11070
(5035) =
            35
                                                     (0616) =
                                                                 280
(5026) =
            35
                (3406) = 2760
                                  (1522) =
                                            1910
                                                     (0607) =
                                                                 280
(5017) =
            35
                (3352) =
                                                                   5
                         -120
                                  (1813) =
                                            5230
                                                     (0562) =
(5008) =
            35
                (3343) =
                          360
                                  (1804) =
                                            9626
                                                     (0553) =
                                                                  15
(4702) = 2400
                (3334) =
                          648
                                  (1732) =
                                             820
                                                     (0544) =
                                                                  27
(4612) = 1760
                (3325) =
                          840
                                  (1723) =
                                             210
                                                     (0535) =
                                                                  35
(4603) = 5280
                (3316) =
                          840
                                  (1714) =
                                            4332
                                                     (0526) =
                                                                  35
(4522) = 1280
                (3307) =
                          840
                                  (1705) =
                                            5260
                                                     (0517) =
                                                                  35
(4513) = 3840 (3262) =
                                  (1642) =
                           20
                                             280
                                                     (0508) =
                                                                  35
```

### 11. Les nombres des hyperquadriques $(a_2^p b_2^q c_2^r d_2^s)_{14}$ .

Pour un système simplement infini d'hyperquadriques en  $E_4$  on a les quatre relations

$$\begin{split} &2d_2 = \nu + c_2, \\ &2c_2 = \mu + b_2 + d_2, \\ &2b_2 = \lambda + a_2 + c_2, \\ &2a_2 = \varkappa + b_2. \end{split}$$

Parce qu'en  $E_4$  l'hyperquadrique est sa propre figure corrélative, il faut que cet ensemble de relations se comporte de la même manière. En effet la première et la seconde de ces équations ont respectivement pour corrélative la quatrième et la troisième. Il s'en suit que l'ensemble de ces quatre relations est démontré, aussitôt qu'on ait prouvé le premier couple de ces équations.

Sur une droite quelconque donnée B nous faisons correspondre l'un à l'autre deux points d'intersection avec une même hyperquadrique du système. Évidemment les  $2 d_2$  points de coïncidence de la correspondance  $(d_2, d_2)$ , engendrée de cette manière, se retrouvent dans les  $\nu$  intersections de B avec les dégénérations  $\nu$  à espace double, et dans les  $c_2$  points de contact de B avec des hyperquadriques du système. Donc  $2 d = \nu + c_2$ .

Le point A et le plan C par A étant le sommet et le support d'un faisceau donné de rayons, faisons correspondre l'un à l'autre deux rayons de ce faisceau qui touchent une même hyperquadrique du système. Ainsi nous faisons naître entre les rayons du faisceau une correspondance  $(c_2, c_2)$  dont on retrouve facilement les 2  $c_2$  rayons de coïncidence à l'aide de la courbe de l'ordre  $c_2 + d_2$  qui forme en C le lieu des points de contact des hyperquadriques du système avec les rayons du faisceau. Sur cette courbe il y a trois groupes de points caractérisant une coïncidence: les  $\mu$  points d'intersection de C avec les plans doubles des dégénérations  $\mu$ , les  $b_2$  points de contact de C avec des hyperquadriques du système et le point A compté  $d_2$  fois. Donc 2  $c = \mu + b_2 + d_2$ .

Les relations que nous venons de démontrer, nous donnent

$$\begin{split} 5 \ a_2 &= 4 \ \varkappa + 3 \ \lambda + 2 \ \mu + \quad \nu, \\ 5 \ b_2 &= 3 \ \varkappa + 6 \ \lambda + 4 \ \mu + 2 \ \nu, \\ 5 \ c_2 &= 2 \ \varkappa + 4 \ \lambda + 6 \ \mu + 3 \ \nu, \\ 5 \ d_2 &= \quad \varkappa + 2 \ \lambda + 3 \ \mu + 4 \ \nu. \end{split}$$

En les multipliant par  $a_2^p b_2^{q} c_2^r d^s$ , où p+q+r+s=13, on voit qu'elles expriment  $(a_2^{p+1} b_2^{q} c_2^r d_2^s)$ ,  $(a_2^{p} b_2^{q+1} c_2^r d_2^s)$ ,  $(a_2^{p} b_2^{q} c_2^{r+1} d_2^s)$ ,  $(a_2^{p} b_2^{q} c_2^{r} d_2^{s+1})$  dans les quantités connues  $\varkappa$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ . Chacune de ces

quatre équations nous permet donc de trouver tous les nombres  $_2(pqrs)_{14}$ , de manière qu'on peut évaluer comme vérification chacun de ces nombres de quatre manières différentes <sup>1</sup>).

Le tableau des nombres  $_2(pqrs)_{14}$  représentant le but final de nos recherches, nous le donnons dans une forme qui permet de contrôler les relations de dépendance. Pour la dernière fois nous rappelons ici que les nombres  $\varkappa$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  qui y entrent, se déduisent des valeurs trouvées en les multipliant respectivement par  $2^{\nu}$ ,  $2^{q}$ ,  $2^{r}$ ,  $2^{s}$ .

A cause de la corrélation chaque ligne de ce tableau donne deux groupes différents de résultats, à mesure qu'on se sert de l'en-tête supérieur ou inférieur. Ainsi la première ligne fait trouver

$$(14,0,0,0) = 1,$$
  $(0,0,0,14) = 1,$   $(13,1,0,0) = 2,$   $(0,0,1,13) = 2,$   $(13,0,1,0) = 3,$   $(0,1,0,13) = 3,$   $(13,0,0,1) = 4,$   $(1,0,0,13) = 4.$ 

Nombres des hyperquadriques satisfaisant à quatorze conditions simples.

(pqrs)	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$d_2$	ĸ	λ	μ	ν	
(13,0,0,0)	1	2	3	4	0	0	0	5 (0,0,0	0,13)
(12,1,0,0)	2	4	6	8	0	0	0	10(0,0,1)	1,12)
(12,0,1,0)	3	6	9	12	0	0	0	15(0,1,0)	0,12)
(12,0,0,1)	4	8	12	16	0	0	0	20(1,0,0	0,12)
(11,2,0,0)	4	8	12	16	0	0	0	20(0,0,0)	2,11)
(11,1,1,0)	6	12	18	24	0	0	0	30(0,1,	1,11)
(11,1,0,1)	8	16	24	32	0	0	0	40(1,0,	1,11)
(11,0,2,0)	9	18	27	36	0	0	0	45(0,2,0)	0,11)
(11,0,1,1)	12	24	36	48	0	0	0	60 (1,1,	0,11)
(11,0,0,2)	16	32	48	44	0	0	20	40(2,0,0)	0,11)
(10,3,0,0)	8	16	24	32	0	0	0	40(0,0,	3,10)
(10,2,1,0)	12	24	36	48	0.	0	0	60(0,1,3)	2,10)
(10,2,0,1)	16	32	48	64	0	0	0	80(1,0,	2,10)
(10,1,2,0)	18	36	54	72	0	0	0	90(0,2,	1,10)
(10,1,1,1)	24	48	72	96	0	0	0	120(1,1,1)	1,10)
(10,1,0,2)	32	64	96	88	0	0	40	80 (2,0,1	1,10)
(10,0,3,0)	27	54	81	105	0	0	0	135(0,3,0	0,10)
(10,0,2,1)	36	72	108	144	0	0	0	180 (1,2,0	0,10)
(10,0,1,2)	48	96	144	132	0	0	60	120(2,1,0	
	$d_2$	$c_2$	$b_2$	$a_2$	ν	μ	λ	<b>к</b>   (pq	rs)

¹) Comme nous l'avons remarqué au début de ce travail ces nombres figurent chez Schubert (Math. Ann., t. 45).

-				,			====	<del></del>	
(pqrs)	$a_2$	$ b_2 $	$c_2$	$d_2$	ж	λ	μ	ν	
				1		1		1	
			Ī -					1	
(10,0,0,3)	44	88	132	86	0	, 0	90	40	(3,0,0,10)
(9400)	1	32	48	64	0	0	0	80	(0049)
(9310)	24	48	72	96	0	0	0	120	
(9301)	32	64	96	128	0	0	0	160	(1039)
(9220)	36	72	108	144	0	0	0	180	(0229)
(9211)	48	96	144	192	()	0	0	240	(1129)
(9202)	64	128	192	176	0	0	80	160	(2029)
(9130)	54	108	162	216	0	0	0	270	(0319)
(9121)	72	144	216	288	0	0	0	360	(1219)
(9112)	96	192	288	264	0	0	120	240	(2119)
(9103)	88	176	264	172	0	0	180	80	(3019)
(9040)	81	162	243	324	0	0	0	405	(0409)
(9031)	108	216	324	432	0	0	0	540	(1309)
(9022)	144	288	432	396	0	0	180	360	(2209)
(9013)	132	264	396	258	0	0	270	120	(3109)
(9004)	86	172	258	137	0	0	207	16	(4009)
(8500)	32	64	96	128	0	0	0	160	(0058)
(8410)	48	96	144	192	0	0	0	240	(0148)
(8401)	64	128	192	256	0	0	()	320	(1048)
(8320)	72	144	216	288	0	0	()	360	(0238)
(8311)	96	192	288	384	0	0	0	480	(1138)
(8302)	128	256	384	352	0	0	160	320	(2035)
(8230)	108	216	324	432	0	0	0	540	(0328)
(8221)	144	288	432	576	0	0	0	720	(1228)
(8212)	192	384	576	528	0	0	240	480	(2128)
(8203)	1,76	352	528	344	0	0	360	160	(3028)
(8140)	162	324	486	648	0	0	0	810	(0418)
(8131)	216	432	648	864	0	0	0	1080	(1318)
(8122)	288	576	864	792	()	0	360	720	(2218)
(8113)	264	528	792	516	0	0	540	240	(3118)
(8104)	172	344	516	274	0	0.	414	32	(4018)
(8050)	243	486	694	902	0	35	0	1110	(0508)
(8041)	324	648	902	1156	0	70	0	1410	(1408)
(8032)	432	864	1156	1048	0	140	400	940	(2308)
(8023)	396	792	1048	704	0	140	600	360	(3208)
(8014)	258	516	704	376	0	70	516	48	(4108)
(8005)		274	376		0	35	290	0	(5008)
(7600)		128	192	256	0	0	0	320	(0067)
(7510)	96	192	288	384	0	0	0	480	(0157)
	$d_2$	$c_2$	$b_2$	$a_2$	ν	$\mu$	λ	ж	(pqrs)

(pqrs)	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$d_2$	×	λ	μ	ν	
								1	
	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	1							
(7501)	128	256	384	512	0	0	0	640	(1057)
(7420)	144	288	432	576	0	0	0	720	(0247)
(7411)	192	384	576	768	0	0	0	960	(1147)
(7402)	256	512	768	704	0	0	320	640	(2047)
(7330)	216	432	648	864	0	0	1	1080	(0337)
(7321)	288	576		1152	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	0		1440	(1237)
(7312)	384		1152		0	0	480	960	(2137)
(7303)	352		1056	688	0	0	720	320	(3037)
(7240)	324	648		1296	0	0		1620	(0427)
(7231)	432		1296		0	0		2160	(1327)
(7222)	576	1152			0	0	1	1440	(2227)
(7213)	528	1056	1		0		1080	480	(3127)
(7204)	344		$\frac{1032}{1000}$	548	0	0	828	64	(4027)
(7150)	486		1388	+	0	70		2220	(0517)
(7141)	648	1296			0	140		$\frac{2820}{1000}$	(1417)
(7132)	864	1728			0	280		1880	(2317)
(7123)	792	1584			0		1200	720	(3217)
(7114)	516	1032		752	0		1032	96	(4117)
(7105)	274	548	752	376	0	70	580	0	(5017)
(7060)	694	1388			0	280		2630	(0607)
(7051)	902	1804			0	490		3040	(1507)
(7042)	1156	2312			0	840		1980	(2407)
(7033)	1048	2096		1	0	840	960	800	(3307)
(7024)	704	1408		848	0	560	848	144	(4207)
(7015)	376	752	848	424	0	280	520	0	(5107)
(7006)	188	376	424	212	0	140	260	0	(6007)
(6700)	128	256	384	512	0	0	0	640	(0076)
(6610)	192	384	576	768	0	0	0	960	(0166)
(6601)	256	512		1024	0	0		1280	(1066)
(6520)	288	576		1152	0	0		1440	(0256)
(6511)	384			$\frac{ 1536 }{ 1408 }$	0	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$		1920	(1156)
(6502) $(6430)$	512			1728	$0 \\ 0$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$		1280	(2056)
,	432 576			2304	0			2160	(0346)
(6421) $(6412)$	576 768			2112	0	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$		$\begin{vmatrix} 2880 \\ 1920 \end{vmatrix}$	(1246) $(2146)$
(6403)	703			$\begin{vmatrix} z_{11}z\\1376\end{vmatrix}$	0	0		$\begin{array}{ c c c }\hline 1920\\\hline 640\\\hline \end{array}$	(3046)
(6340)	648			2592	0	0		$\begin{vmatrix} 040 \\ 3240 \end{vmatrix}$	(0436)
(6331)	864			3456		$\begin{vmatrix} 0 \\ 0 \end{vmatrix}$		$\frac{3240}{4320}$	,
(6322)	1152			3168		$\frac{0}{0}$		2880	/
(0022)	1102	FUE	9490	0100	0	1	LATO	2000	(2200)
	$d_2$	$c_2$	$b_2$	$a_2$	ν	μ	λ	×	(pqrs)

						1	1		
(pgrs)	$a_2$	$b_2$	$ c_2 $	$d_2$	×	λ	μ.	ν	
$(PT^{\circ})$		2	02	0.2					
	1		-	-		-			
(6313)	1056	2112	3168	2064	0	0	2160	960	(3136)
(6304)	688	1376	2064	1096	0	0	1656	128	(4036)
(6250)	972	1944	2776	3608	0	140	0	4440	(0526)
(6241)	1296	2592	3608	4624	0	280	0		,
(6232)	1728		1	4192	0	560	1600	3760	(2326)
(6223)	1584			2816	0	1	2440	1	(3226)
(6214)	1032	2064	2816	1504	0	1	2064		,
(6205)	548 $ $		1504	1	0		1160		(5026)
(6160)	1388		1	4432	0	560	1		(0616)
(6151)	1804		1	5256	0	980	1		(1516)
(6142)	2312			4608	0	1680	1280	3960	,
(6133)	2096			3104	0		1920	1600	,
(6124)	1408		1	1696	0	1	1696	288	(4216)
(6115)	752		1696		0	1	1040	0	(5116)
(6106)	376	752	1		0	280	1	0	,
(6070)	1802		1	4728	0	240		5290	,
(6061)	2216		4728	1	0	1920		5320	,
(6052)	2628		5024	1	0	2860	640	3280	,
(6043)	2304		4152	1	0	2760	960	1320	
(6034)	1552		2736	1	0	1920	864	272	
(6025)	848	1696	1504	1 1	0	1040	560	0	/
(5800)	256	512		1024	0	0	0	1280	
(5710)	384		1152	1	0	0	0	1920	
(5701)	512		1536		0	0	0	2560	(1075)
(5620)	576		1728		0	0	0	2880	,
(5611)	768		2304		0	0	0	3840	,
(5602)	1024		3072		0	0	1280		(2065)
(5530)	864		2592		0	0	0	4320	(0355)
(5521)	1152		3456		0	0	0	5760	(1255)
(5512)	1536		4608	1	0	0			(2155)
(5503)	1408		4224		0	0	2880		(3055)
(5440)	1296	2592			0	0	0		(0445)
(5431)	1728	3456			0	0	0		(1345)
(5422)	2304	4608			0		2880		(2245)
(5413)	2112	4224			0		4320		(3145)
(5404)	1376	2752		1	0		3312		(4045)
(5350)	1944	3888			0	280	0		(0535)
(5341)	2592		7216		0	560		11280	,
(5332)	3456	6912	9248	8384	0	1120	3200	7520	(2335)
	$\overline{d_2}$	$c_2$	$b_2$	$a_2$	ν	/L	λ	35	(pqrs)
	4	-	4	2				1	7 1

(pqrs)	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$d_2$	ĸ	λ	μ	ν	
' /	3168	6336	8384	5632	0		4800		(3235)
	2064	4128	5632	3008	0		4128	384	(4135)
	1096	2192	3008	1504	0		2320		(5035)
(5260)	2776	5552	7208	8864	0	1120		10520	(0625)
(5251)	3608	7216		10512	0	1960	0	12160	(1525)
(5242)		9248	10512	9216			2560		(2425)
(5233)	4192	8384	9216	6208	0	3360	3840	3200	(3325)
,	2816	5632	6208	3392	()	2240	3392	576	(4225)
	1504	3008	3392	1696	0	1120	2080	0	(5125)
(5170)	3604	7208	8332	9456	0	2480	0	10580	(0715)
(5161)	4432	8864	9456	10048	0	3840	0	10640	(1615)
(5152)	5256	10512	10048	8304	0	5720	1280	6560	(2515)
(5143)	4608	9216	8304	5472	0	5520	1920	2640	(3415)
(5134)	3104	6208	5472	3008	0	3840	1728	544	(4315)
(5080)	4166	8332	8628	8924	0	3770	0	9220	(0805)
(5071)	4728	9456	8924	8392	0	5260	0	7860	(1705)
(5062)	5024	10048	8392	6416	0	6680	320	4440	(2605)
(5053)	4152	8304	6416	4048	0	6040	480	1680	(3505)
(5044)	2736	5472	4048	2192	()	4160	432	336	(4405)
(4900)	512	1008	1504	2000	16	0	0	2496	(0094)
(4810)	768	1504	2240	2976	32	0	0	3712	(0184)
(4801)	1024	2000	2976	3952	48	0	0	4928	(1084)
(4720)	1152	2240	3328	4416	64	0	0		(0274)
(4711)	1536	2976	4416	5856	96	0	0		(1174)
(4702)	2048	3952	5856	5360	144	0	2400		(2074)
(4630)	1728	3328	4928	6528	128	0	0		(0364)
(4621)	2304	4416	6528	8640	192	0	0		(1264)
(4612)	3072	5856	8640	7904	288	0	3520		(2164)
(4603)	2816	5360	7904	5168	272	0	5280		(3064)
(4540)	2592	4928	7264	9600	256		0		(0454)
(4531)	3456	6528	9600	12672	384		0	15744	(1354)
(4522)	4608		12672		576			10496	
(4513)	4224		11584		544			3584	
(4504)	2752	5168					5952	512	
	3888	7264	1	13152			0	16096	(0544)
(4441)	5184		1	16704	J		1	20256	,
(4432)	1			15104	5				(2344)
,	1		1	10176			8448	l .	
,	4128		10176		672		7296	1	,
	$d_2$	$c_2$	$b_2$	$a_2$	ν	μ	λ	ж	(pqrs)

= -	1	_		-			1		
(pqrs)	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$d_2$	ж	λ	μ	ν	
						1			
(4360)	5552	10208	13136	16064	896	1728	0	18992	(0634)
(4351)	7216	13152	16064	18976	1280	3024	0	21888	(1534)
(4342)	9248	16704	18976	16640	1792	5184	4608	14304	(2434)
(4333)	8384	15104	16640	11264	1664	5184	6912	5888	(3334)
(4324)	5632	10176	11264	6208	1088	3456	6144	1152	(4234)
(4270)		13136	15192	17248	1280	4872	0	19304	(0724)
(4261)	8864	16064	17248	18432	1664	6020	0	19616	
(4252)	10512	18976	18432	15328	2048	9008	2560	12224	
(4243)		16640					3840	5024	
(4180)		15192						16968	,
(4171)		17248			1	l .		14632	
		18432			1	1	1	8368	, ,
(4153)		15328					960		,
(4090)		15784				7947		13411	(0904)
(1081)		16376				9626	()		
(4072)		15504				10908	0		
(4063)		11936				8904		1	/
(3,10,0,0)						0	0		(0,0,10,3)
(3910)						0		6624	
(3901)			5344	1		0		8688	
(3820)		4064	5888	7712	416	ő	o o		(0283)
(3811)			7712	10080		0		12448	(1183)
(3802)			10080	1		ő	3960		
(3730)		5888		11008		ő		13568	,
(3721)				14304		0		17600	
(3712)		10080				0		11712	(2173)
(3703)			13008			0		4096	(3073)
(3640)				15488		0		19008	(0463)
(3631)		11008				0		24448	(1363)
(3622)		14304		l .		0		16256	(2263)
(3613)		13008				0		5760	(3163)
(3550)		11968				480		24640	(0553)
		15488				960		30272	,
		19968				1920		20096	(2353)
		18112					12000		(3253)
		16192				1920 $1920$		28384	(0643)
		20416				3360		32128	(1543)
,		25344						$\frac{32128}{20928}$	(2443)
		22720				5760		8704	(3343)
(0100)	19104	22720	~~~~ %4970	10040	1400	5760	9792	0704	(3343)
	$d_2$	$c_2$	$b_2$	11.2	ν	$\mu$	λ	к	(pqrs)
							1		

	·								
(pqrs)	$ $ $a_2$	$b_2$	$c_2$	$d_2$	×	λ	μ	ν	
- = =		<del></del>	1	<u> </u>			_		
(3370)	12126	20256	193056	25856	6016	4320	0	28656	(0733)
		24320		1				$\frac{28000}{28928}$	1
		28224				10080		18048	
		23056						25408	
		25856			8640			22160	,
		27392				12960		12832	
		23840			7728			20198	
		24624				10460		14988	
		23392		<b>b</b>		13080		7816	,
(3,0,10,0)						10170			(0,10,0,3)
		21412			1	11070		9832	
		18200				10680		4676	,
(2,11,0,0)					480				(0,0,11,2)
(2,11,0,0) $(2,10,1,0)$				1			1		(0,0,11,2) (0,1,10,2)
(2,10,1,0) $(2,10,0,1)$				11088					(1,0,10,2)
(2920)				11888	1456	0		14496	
		8616						18432	
		11088				0		12224	
	5888			16064				19456	
		11888		1				24416	
, ,		15160			5000	()		16160	
		12672						25344	
		16064						31232	
		20240				0		20608	
		16896						30720	,
		21120			9856			36096	,
		26176				1280		23680	
		21504				1280		33600	
		26112				2240		36480	,
,		31104				3840		23424	,
		25536				2880		32736	(0742)
		29568				1450		31872	,
, ,		27936						28416	,
		30336				6560		24096	(1732)
		28096				6150		22324	(0922)
		28256				7640		16232	(1822)
(2,1,10,0)						6780			(0,10,1,2)
(2191)						7350		10616	
(2,0,11,0)						6620			(0,11,0,2)
	$d_2$	$c_2$	$b_2$	$a_2$	ν	μ.	λ	х	(pqrs)

(pqrs)	$a_2$	$b_2$	$c_2$	$d_2$	×	λ	$\mu$	ν	
(2 0 10 7)	1000	1000	7 - 0 0 0	11000	15400	0.4.0.0		0.000	(1.10.0.2)
(2,0,10,1)						6460			(1,10,0,2)
(1,12,0,0)		5284	7256		1340	0			(0,0,12,1)
(1,11,1,0)	4728	7256		12312	2200	0	1		(0,1,11,1)
(1,11,0,1)		)	12312		3060	0			(1,0,11,1)
(1,10,2,0)	6672		12896		3560	()			(0,2,10,1)
(1,10,1,1)			16008		4920	0	0	23400	(1,1,10,1)
(1930)		12896			5664	0	0	23744	(0391)
(1921)	11888	16008	20128	24248	7768	0	0	28368	(1291)
$(1840)^{!}$	12672	16512	20352	24192	8832	0	()	28032	(0481)
(1831)	16064	20128	24192	28256	12000	()	0	32320	(1381)
(1750)	16896	20352	23808	27264	13440	()	0	30720	(0571)
(1741)	21120	24192	27264	30336	18048	()	0	33408	(1471)
(1660)	21504	23808	26112	28416	19200	0	0	30720	(0661)
(1651)						()	()	30720	(1561)
( /		26112				()		27840	(0751)
		26688				0		22944	,
, ,		25440				0		17472	(0931)
(1,2,10,0)						0			(0,10,2,1)
(1,1,11,0)						0			(0,11,1,1)
(1,0,12,0)		1			22480	0	0		(0,12,0,1)
(0,13,0,0)					2865		11		(0,0,13,0)
(0,12,1,0)	í								(0,1,12,0)
(0,11,2,0)						0	1		(0,1,12,0) $(0,2,11,0)$
(0,11,2,0) (0,10,3,0)						t			(0,3,10,0)
( ' ' ' '		19488				()	1	28416	
\ /		22464				0		28800	
/	1	1				0			,
(0760)	23508	24576	20044	20112	20040	0		26880	(0670)
	$d_2$	$c_2$	$b_2$	$a_2$	ν	μ	λ	×	(pqrs)

#### 12. Conclusion.

D'après les résultats que nous venons de déduire, on a toujours  $\varkappa = 0$  pour p > 4 et  $\varkappa \neq 0$  pour p < 5,

 $\lambda=0$  pour p<2 ou p+q>8 et  $\lambda\neq 0$  pour p>1 et p+q<9. De même

 $\mu = 0 \ \text{pour} \ s < 2 \ \text{ou} \ r + s > 8 \ \text{et} \ \mu \neq 0 \ \text{pour} \ s > 1 \ \text{et} \ r + s < 9,$   $\nu = 0 \ \text{pour} \ s > 4 \ \text{et} \ \nu \neq 0 \ \text{pour} \ s < 5.$ 

Et pour les hyperquadriques elles-mêmes tous les nombres  $_2(pqrs)_{14}$  diffèrent de zéro.

Groningue, Décembre, 1899.

(30 Juni 1900).









# Propriétés générales des Images formées par des rayons centraux traversant une série de surfaces sphériques centrées

PAR

### R. SISSINGH.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

Deel VII. N°. 5.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
Augustus 1900.



# Propriétés générales des Images formées par des rayons centraux traversant une série de surfaces sphériques centrées

PAR

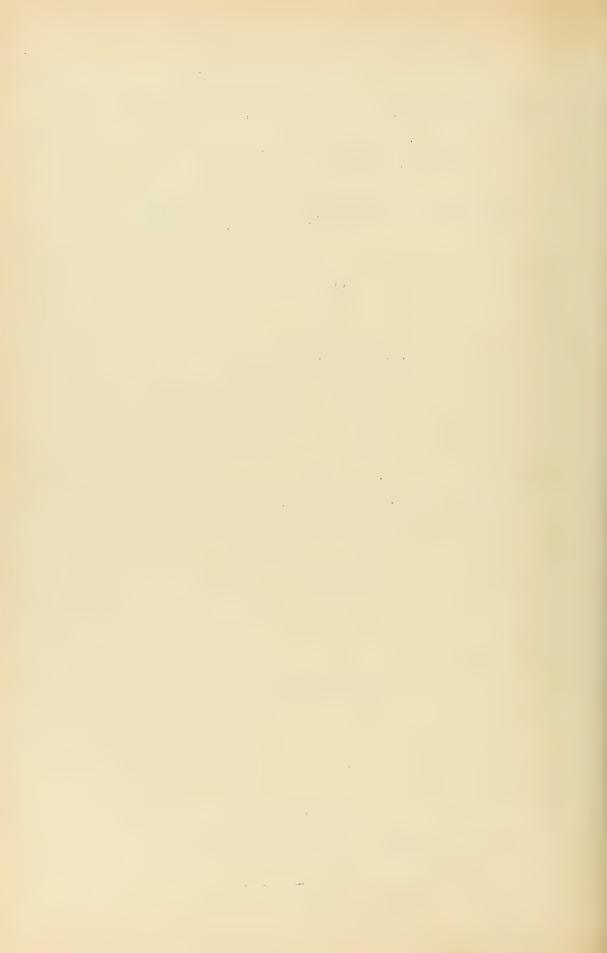
#### R. SISSINGH.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

Deel VII. N°. 5.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1900.



# PRÉFACE.

Le but de l'auteur a été de simplifier la démonstration des propriétés optiques d'un système formé de surfaces sphériques centrées et d'en donner la théorie essentiellement physique. Il ne considère toutefois que des rayons centraux. Cette théorie traite aussi bien des propriétés géométriques que des propriétés physiques des images. Ces dernières propriétés dépendent de la délimitation des faisceaux lumineux par des diaphragmes convenables. La théorie est appliquée au système optique de l'oeil. La seule aberration dont il est question dans cette théorie provient de l'inégale réfrangibilité des rayons de longueur d'onde différente.

Je considère comme un agréable devoir de présenter ici mes sincères remerciments à M. le professeur H. A. Lorentz, pour le concours qu'il m'a prêté en me signalant plusieurs parties dont l'exposition laissait à désirer.

Amsterdam, Mars 1900.



## Propriétés Générales des Images formées par des rayons centraux traversant une série de surfaces sphériques centrées.

## INTRODUCTION.

§ 1. On dit qu'un espace est reproduit optiquement point pour point par des rayons rectilignes, lorsqu'à chaque faisceau partant d'un point du premier espace correspond un faisceau passant par un point du deuxième. Ces deux points sont appelés conjugués. D'après cette définition il ne correspond à chaque point du premier espace qu'un seul point dans le deuxième; et les points conjugués de tous les points d'une même droite sont eux-mêmes placés sur une même droite dans le second espace. Ces deux droites aussi sont appelées conjuguées. Cette réciprocité de points et de droites est le caractère essentiel de la reproduction optique.

Pour plus de facilité nous parlons de deux espaces dont l'un est la reproduction de l'autre. Bien que les rayons incidents ne soient situés que d'un seul côté du système formant les images, cependant les figures formées par les rayons incidents et leurs prolongements remplissent tout l'espace. La même remarque s'applique aux rayons émergents, situés de l'autre côté du système. Les deux espaces coïncident donc, ce qui ne nous empêche pourtant point de considérer l'un des deux comme objet, et l'autre comme image.

Nous allons commencer par prouver qu'une pareille reproduction optique s'obtient par la réfraction de rayons centraux à travers une série de milieux homogènes, séparés par des surfaces sphériques centrées. Nous entendons par rayons centraux des rayons formant de petits angles avec l'axe reliant tous les centres des surfaces, et peu distants de cet axe pour que l'on puisse confondre les angles soit avec leur sinus, soit avec leur tangente. Les deux espaces objet et image sont ainsi réduits à un mince cylindre autour de l'axe.

Dans un premier chapitre nous traiterons les propriétés géométriques des images, c. à. d. les relations déterminant leur situation et leur grandeur, et la simplification qu'y apporte la considération

de points remarquables. Viennent ensuite une étude du changement que subit la divergence des rayons dans le système optique, et la déduction des propriétés des systèmes télescopiques. Le second chapitre traite des propriétés physiques des images optiques, pour autant qu'elles dépendent de la délimitation des faisceaux lumineux. Nous y verrons comment on détermine le grossissement, l'intensité lumineuse de l'image et la profondeur du champ. Le troisième chapitre s'occupe des constantes optiques de l'oeil et des conditions d'achromatisme des systèmes optiques.

Pour arriver à ces propriétés, nous avons méthode employée par M. Bosscha 1) pour la détermination de la marche des rayons lumineux dans une surfaces sphériques centrées. Chaque rayon est déterminé par les mêmes grandeurs que Lagrange a introduites dans l'étude de la formation des images par un système de lentilles très minces. Aussi les deux équations fondamentales qui contiennent à proprement parler toute la théorie de la formation des images, ont elles la forme que Lagrange 2) leur a données. La méthode de M. Bosscha a ce grand avantage qu' il est facile de donner la signification physique des quatre constantes qui entrent dans les équations; ce qui nous permet d'écourter d'une façon pratique les raisonnements, et de donner une interprétation physique des résultats obtenus. Ce que l'on peut encore considérer comme un avantage de la méthode, c'est qu'elle détermine la situation de l'objet et celle de l'image par leurs distances respectives à la première et à la dernière surface réfringente, et non aux plans principaux et nodaux dont l'emploi est beaucoup moins aisé pour l'observation 3). Aussi la théorie détermine-t-elle le système optique par quatre grandeurs que l'on peut déduire plus directement des observations 4). Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que Biot 5) dans sa théorie des instruments d'optique s'est déjà servi, pour définir un système optique, des éléments, qu'on va retrouver dans la théorie,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) J. Bosscha, Processen-verbaal van de Gewone Vergaderingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, 27 Décembre 1879, voir aussi 27 Avril 1877; Beiblätter, IV, 1880, p. 457; Annales de l'Ecole polytechnique de Delft, II, 89; 1886.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) LAGRANGE, Sur la théorie des lunettes, Nouv. Mém. de l'Acad. de Berlin, 1788 et 1803. Voir aussi Bosscha, Ann. de l'Ec. Polyt. de Delft, II, 91.

з) Bosscha, loc. cit., 98.

<sup>&</sup>quot;

M. Cornu a donné une forme très précise au procédé le plus simple pour la détermination des éléments principaux d'un système optique (Journal de physique, VI, 276 et 308; 1877). Or dans ce procédé on détermine d'une manière directe les quatre grandeurs qui sont introduites dans la méthode indiquée ci-dessus.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Traité élémentaire d'Astronomie physique, Paris, 1844—49.

dont l'exposé va suivre. Ces éléments sont les distances focales principales, définies de la même manière qu'au § 9, le point oculaire et le grossissement angulaire dans l'anneau oculaire. Martin <sup>1</sup>) met en relief quelques avantages pratiques de cette théorie <sup>2</sup>).

## I. Propriétés géométriques des images formées par des rayons centraux.

§ 2. Equations fondamentales. — Afin de trouver dans l'espace de l'image le conjugué d'un point lumineux, il suffit comme nous le démontrerons après (§ 8) de considérer parmi tous les rayons émis par le point lumineux, ceux qui sont situés dans le plan mené par ce point et l'axe optique. Supposons que cet axe soit horizontal et que le plan mené par l'axe soit vertical. Deux grandeurs suffisent pour déterminer un rayon dans ce plan. Pour ces grandeurs nous choisirons l'angle que le rayon forme avec l'axe et la distance à l'axe du point où ce rayon rencontre une des surfaces réfringentes. Pour le rayon incident on considère le point d'intersection avec la première surface, pour le rayon émergent le point d'intersection avec la dernière. Cet angle sera appelé divergence et représenté par D; la distance du point d'intersection à l'axe sera nommée l'amplitude du rayon et représentée par A. L'amplitude est positive lorsque le point d'intersection est situé audessus de l'axe; la divergence est positive lorsque l'amplitude va en augmentant dans le sens du mouvement lumineux. 3)

Considérons d'abord la réfraction par une seule surface sphérique. Distinguons les milieux de part et d'autre de la surface à l'aide des indices 1 et 2, de même que les divergences des rayons incident (1) et réfracté (2). Nous représenterons par  $A_1$  l'amplitude dans la première surface réfringente. Soient donc  $D_1$  et  $A_1$  la divergence et l'amplitude du rayon incident. La divergence d'un rayon de même amplitude mais passant par le centre est  $\frac{A_1}{R_1}$ ,  $R_1$  étant le rayon de courbure. Conformément à la règle des signes

<sup>1)</sup> Martin, Ann. de Chim. et de phys., (4), 1X, 440; 1867.

<sup>2)</sup> Voir à ce sujet Verdet, Conférences de physique, T II, 942.

a) Il n'est pas inutile de faire remarquer que dans la détermination du signe de la divergence l'axe doit être considéré comme une direction, et dans la détermination du signe de l'amplitude comme une droite dont la position par rapport au système optique est déterminée.

pour l'amplitude et la divergence, R sera positif pour une surface tournant sa concavité vers le point lumineux, négatif dans le cas contraire. Nous représenterons par  $D_{N_i}$  la divergence du rayon normal de même amplitude que le rayon incident. Pour des rayons centraux la loi de la réfraction peut s'écrire i = nr, i et r étant les angles d'incidence et de réfraction. L'angle d'incidence i est égal à  $D_{N_1} - D_1$  en valeur absolue; l'angle de réfraction r à  $D_{N_1} - D_2$ . Si l'on fait attention aux signes des divergences il est facile de voir que l'on a toujours  $D_{N_1} - D_1 = n_{1\cdot 2} (D_{N_1} - D_2)$ . \(\frac{1}{2}\)

Puisque  $D_{N_1} = \frac{A_1}{R_1}$ , cette équation peut être mise sous la forme

$$D_2 = \frac{D_1}{n_1 \cdot 2} + \frac{n_1 \cdot 2 - 1}{n_1 \cdot 2} \frac{A_1}{R_1}.$$

Supposons maintenant que le rayon émergent soit réfracté une seconde fois par une seconde surface dont le sommet soit à la distance  $d_1$  du sommet de la première. Donnons aux milieux séparés par cette surface les indices 2 et 3, nous aurons, en désignant par  $A_2$  l'amplitude dans la seconde surface réfringente

$$D_3 = \frac{D_2}{n_2 \cdot 3} + \frac{n_2 \cdot 3}{n_2 \cdot 3} - \frac{1}{R_2} \frac{A_2}{R_2}, \quad A_2 = A_1 + d_1 D_2.$$

On voit que si l'on a une série de surfaces réfringentes, il existe une relation linéaire entre chaque divergence, ou chaque amplitude, et celles qui précèdent. La divergence et l'amplitude finales  $D_r$  et  $A_r$ , du rayon réfracté se déduisent donc de la divergence  $D_1$  et de l'amplitude  $A_1$  du rayon incident par une série de transformations linéaires. Toutes les relations dont il est fait usage étant homogènes par rapport aux amplitudes et divergences, il n'y aura pas de termes indépendants de ces grandeurs. Les relations entre  $D_r$  et  $A_r$  d'une part,  $D_1$  et  $A_1$  d'autre part, étant donc linéaires et homogènes, on peut écrire

$$D_r = cD_1 + pA_1, \quad A_r = rD_1 + sA_1.$$
 (I)

§ 3. Signification des constantes optiques  $^2$ ). On arrive à la signification des quatre constantes optiques c, p, r et s des équations fondamentales (I), en posant successivement  $D_1$  et  $A_1$  égaux à zéro. On considère ainsi soit des rayons incidents parallèles à l'axe, soit

<sup>&#</sup>x27;) On reconnaît aisément que cette équation est applicable à tout rayon incident aussi bien pour une surface convexe que pour une surface concave si  $n_{1/2} \leq 1$ .

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Voir Bosscha, Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft, II, 90, 91.

des rayons incidents passant par le point d'intersection de la première surface réfringente avec l'axe. Ce point d'intersection est le sommet de la première surface réfringente.

Considérons d'abord un rayon incident passant par le sommet de la première surface réfringente;  $A_1=0$ . Le rayon émergent coupe l'axe au point conjugué de ce sommet. A ce point conjugué nous donnerons plus tard le nom de deuxième point oculaire (§ 9). Posant  $A_1=0$ , nous obtenons pour la première équation fondamentale  $c=\frac{D_r}{D_1}$ . Ce rapport des divergences de deux rayons conjugués est appelé grossissement angulaire. Nous verrons plus tard (§ 10) que ce rapport est le même pour toutes les paires de rayons passant par un système de deux points conjugués, ainsi que pour toutes les images situées dans un même plan perpendiculaire à l'axe. Le plan normal à l'axe mené par le deuxième point oculaire, s'appelle deuxième plan oculaire. La constante est donc le grossissement angulaire dans le deuxième plan oculaire (§ 9).

Si le rayon incident est parallèle à l'axe,  $D_1 = 0$ . La première équation fondamentale devient alors  $p = \frac{D_r}{A_1}$ . Dans ce cas  $D_r$  est proportionnel à  $A_1$ . Comme  $D_r$  donne le changement de direction que subit par réfraction un rayon incident parallèle à l'axe, p est la déviation d'un rayon lumineux incident parallèle à l'axe avec une amplitude égale à l'unité. C'est cette déviation qu'on appelle le pouvoir principal  $^1$ ) ou pouvoir focal du système. Ce pouvoir doit être pris positivement si le rayon qui émerge du système converge vers l'axe. Le pouvoir principal doit donc être représenté par p.

Pour les systèmes optiques où  $A_1 = A_r$ , comme une surface réfringente unique ou une lentille infiniment mince, l'expression  $\frac{1}{p} = \frac{A_1}{D_r}$  donne la distance à laquelle le rayon émergent va couper l'axe en avant la dernière surface réfringente. Ce point d'intersection est le deuxième foyer principal du système (§ 9). Lorsque  $A_1$  et  $D_r$  sont positifs tous les deux, ce point d'intersection est situé en avant de la dernière surface réfringente. Mais comme plus tard nous conviendrons de considérer comme négatives des distances

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Voir Ad. Martin, Méthode directe pour la détermination des courbures des objectifs de photographie, Extrait du Bulletin de la Société française de Photographie, 2° Serie, IX, 1893.

prises en avant de cette surface, la deuxième distance focale principale sera représentée par  $-\frac{1}{p}$  pour un système optique où  $A_1=A_r$ .

Revenons maintenant au rayon incident parallèle à l'axe, donc au cas où  $D_1=0$ ; la deuxième équation fondamentale devient  $s=\frac{A_r}{A_1}$ . Or supposons qu'un faisceau cylindrique de rayons parallèles à l'axe tombe sur la première surface réfringente, et soit  $A_1$  le rayon du cercle ainsi éclairé sur cette surface;  $A_r$  est alors le rayon du cercle éclairé sur la dernière surface réfringente. La constante s est donc ce que l'on pourrait appeler le pouvoir dilatant du système.

Quant à la constante r, nous la définirons d'une façon un peu différente de celle dont M. Bosscha l'a définie. Considérons un rayon incident passant par le sommet de la première surface, de sorte que  $A_1 = 0$ . La deuxième équation fondamentale devient  $\frac{1}{r} = \frac{D_1}{A_r}$ . Si l'on suit le rayon incident dans son parcours à travers le système optique, on remarque que  $D_1$  est l'angle sous lequel on observe une dimension  $A_r$ , placée dans la dernière surface réfringente, quand l'oeil est situé au sommet de la première. Et comme pour  $A_1 = 0$ ,  $A_r$  est proportionnel à  $D_1$  on voit que  $\frac{1}{r}$  est l'angle sous lequel l'unité de longueur placée dans la dernière surface réfringente est observée par un oeil placé au sommet de la première. Nous donnerons plus tard le nom de puissance 1) du système à l'angle sous lequel on voit l'unité de longueur de La constante  $\frac{1}{x}$  est donc la puissance dans les conditions considérées, c. à. d. au sommet de la première surface, pour un objet placé dans la dernière surface réfringente.

§ 4. Combinaison de deux systèmes. 2) Soient  $c_1$ ,  $p_1$ ,  $r_1$ ,  $s_1$  et  $c_2$ ,  $p_2$ ,  $r_2$ ,  $s_2$  les constantes des deux systèmes, et d la distance de la dernière surface réfringente du premier système à la première surface du deuxième. L'amplitude et la divergence d'un rayon émergent du premier système sont respectivement  $c_1$   $D_1 + p_1$   $A_1$  et  $r_1$   $D_1 + s_1$   $A_1$ . Le même rayon, considéré comme incident par rap-

<sup>1)</sup> Voir Verdet, Conférences de physique, II, 945, 946.

<sup>2)</sup> Bosscha, loc. cit., 95.

port au deuxième système a pour divergence  $c_1$   $D_1 + p_1$   $A_1$  et pour amplitude  $(r_1 D_1 + s_1 A_1) + d(c_1 D_1 + p_1 A_1)$ . À l'aide des constantes optiques  $c_2$ ,  $p_2$ ,  $r_2$ ,  $s_2$  du deuxième système, nous pouvons calculer la divergence et l'amplitude du rayon sortant du deuxième système, en fonction de la divergence  $D_1$  et de l'amplitude  $A_1$  du rayon tombant sur le premier système. Ce calcul nous apprend que les constantes c, p, r et s du système résultant de la combinaison, sont données par les relations:

$$\begin{aligned} c &= c_1 \, (c_2 + p_2 \, d) + r_1 \, p_2, & r &= c_1 \, (r_2 + s_2 \, d) + r_1 \, s_2 \\ p &= p_1 \, (c_2 + p_2 \, d) + s_1 \, p_2, & s &= p_1 \, (r_2 + s_2 \, d) + s_1 \, s_2 \end{aligned} \tag{II}$$

§ 5. Renversement du système 1). Si l'on suit les rayons dans leur parcours à travers le système à constantes c, p, r, s, en allant du dernier milieu vers le premier, de telle sorte que le rayon émergent devienne rayon incident et réciproquement, l'ordre de succession des surfaces est renversé, et l'on obtient un système que l'on peut appeler l'inverse du premier. Dans ce système inverse la divergence du rayon incident est —  $D_r$  et son amplitude  $A_r$ ; la divergence et l'amplitude du rayon sortant sont respectivement —  $D_1$  et  $A_1$ . Si donc, dans les équations fondamentales du système initial nous remplaçons  $D_1$  par —  $D_r$ ,  $D_r$  par —  $D_1$ ,  $A_1$  par  $A_r$  et  $A_r$  par  $A_1$ , nous obtenons les relations entre les divergences et amplitudes du rayon incident et sortant pour le système inverse. Ces relations sont: —  $D_1 = -c D_r + p A_r$ , et  $A_1 = -r D_r + s A_r$ . Tirant de là les valeurs de  $D_r$  et  $A_r$  en fonction de  $D_1$  et  $A_1$ , nous obtenons les équations fondamentales du système inverse:

$$(cs - pr) D_r = sD_1 + pA_1, \quad (cs - pr) A_r = rD_1 + cA_1.$$

Si nous représentons par c', p', r', s' les constantes optiques du système inverse, ces équations nous donnent:

$$e' = \frac{s}{\bar{N}}, \ p' = \frac{p}{N}, \ r' = \frac{r}{N} \text{ et } s' = \frac{c}{\bar{N}}$$
 (III)

où N = cs - pr.

§ 6. Constantes optiques d'une surface réfringente unique et d'une lentille infiniment mince. Si le système optique ne se compose que d'une seule surface réfringente, les valeurs des constantes optiques se déduisent immédiatement de leur signification. Comme dans ce cas le sommet de la surface réfringente coïncide avec son

<sup>1)</sup> Bosscha, loc. cit., 93.

image, c n'est autre chose que le grossissement angulaire en ce point, soit le rapport entre les angles de réfraction et d'incidence. Si nous distinguons par les indices 1 et 2 les deux milieux séparés par la surface réfringente, le rapport des sinus des angles d'incidence et de réfraction est répresenté par  $n_1 \cdot 2$ . Et comme pour des rayons centraux le rapport des sinus peut être remplacé par celui des angles, on a  $c = \frac{1}{n_1 \cdot 2}$ .

La constante — p, le pouvoir principal ou focal, est égale à l'inverse de la distance focale (voir § 3). Soit R le rayon de courbure de la surface réfringente; ainsi que nous l'avons fait remarquer au § 2, la valeur de R doit être prise négativement pour une surface tournant sa convexité vers la lumière; on a donc  $p = \frac{n_{1,2} - 1}{n_{1,2}} \frac{1}{R}$ . Cette valeur peut encore être déduite immédiatement de la forme, que prend la première équation fondamentale quand on l'applique à une surface réfringente unique (§ 2). Dans le cas d'une surface convexe p est négatif pour  $n_{1,2} > 1$ .

On reconnaît immédiatement que le pouvoir dilatant s=1. Quant à la puissance  $\frac{1}{r}$  au sommet de la surface réfringente, pour un objet placé dans cette surface, elle est infiniment grande, soit r=0.

Pour une lentille infiniment mince la constante c est le produit des grossissements angulaires dans les deux réfractions, de sorte que  $c=\frac{1}{n_{1/2}}\cdot\frac{1}{n_{2.1}}=1$ ;  $p=-\frac{1}{F}$ , F étant la distance focale principale de la lentille; r=0 et s=1. Si la lentille est convergente p est négatif, il est positif, si la lentille est divergente. Pour une lentille infiniment mince, les équations fondamentales sont donc:

$$D_r = D_1 - \frac{A_1}{F}, \quad A_r = A_1^{-2}.$$

§ 7. Relation générale entre les constantes optiques d'un système. Soit un système optique à constantes c, p, r, s, formé par la combinaison de deux systèmes à constantes  $c_1$ ,  $p_1$ ,  $r_1$ ,  $s_1$ , et  $c_2$ ,  $p_2$ ,  $r_2$ ,  $s_2$ , dont les surfaces terminales opposeés sont à une distance d l'une de l'autre; d'après les équations (II) (§ 4), on a

$$c \; s \; - - \; p \; r \; = \; (c_1 \; s_1 \; - \!\!\! - p_1 \; r_1) \; (c_2 \; s_2 \; - \!\!\! - p_2 \; r_2).$$

<sup>1)</sup> voir Bosscha, loc. cit., 93, 94.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) ibid., 94.

S'il n'y a qu'une seule surface réfringente les valeurs trouvées au § 6 pour les constantes optiques nous donnent:  $c_1 s_1 - p_1 r_1 = \frac{1}{n_{1.2}}$ . Pour une seconde surface réfringente séparée par des milieux à indices 2 et 3,  $c_2 s_2 - p_2 r_2 = \frac{1}{n_{2.3}}$ . Pour un système formé de a-1 surfaces réfringentes, nous aurons donc

$$c s - p r = (c_1 s_1 - p_1 r_1) (c_2 s_2 - p_2 r_2) \dots (c_a s_a - p_a r_a)$$

$$= \frac{1}{n_{1,2}} \cdot \frac{1}{n_{2,3}} \cdot \dots \cdot \frac{1}{n_{a-1,a}} = n_{a,1}$$
(IV)

Si les milieux extrêmes sont les mêmes, on a cs - pr = 1. Dans ce cas il n'y a donc que trois constantes optiques indépendantes.

§ 8. Relations entre les situations d'un point lumineux et de son image. Grossissement linéaire.  $^2$ ) Les situations de l'objet et de l'image sont déterminées par leurs distances x aux surfaces terminales, et leurs distances y à l'axe. Pour l'objet ces distances seront représentées par  $x_1$ ,  $y_1$  et pour l'image par  $x_2$ ,  $y_2$ . Les distances  $x_1$  et  $x_2$  sont positives si les points correspondants sont réels, c. à. d. si l'objet est placé en avant de la première, l'image en arrière de la dernière surface réfringente. Le signe de la distance y est déterminé de la même façon que celui de l'amplitude.

Considérons un point lumineux  $x_1$ ,  $y_1$ . Pour chaque rayon incident il existe entre l'amplitude et la divergence initiales la relation linéaire  $A_1 = y_1 + x_1 D_1$ . Et comme, d'après les équations fondamentales,  $D_r$  et  $A_r$  sont des fonctions linéaires de  $D_1$  et  $A_1$ , il doit exister une relation linéaire  $A_r = h + k D_r$  entre l'amplitude finale  $A_r$  et la divergence finale  $D_r$ . Cette relation linéaire signifie que tous les rayons émergents conjugués des rayons incidents, émis par le point  $x_1$ ,  $y_1$ , passent par le point  $x_2 = -k$ ,  $y_2 = h$ , si l'on tient compte de la façon, dont le signe de  $x_2$  a été déterminé. Ce point est l'image du premier. Or, si  $A_1 = y_1 + x_1 D_1$ , les équations fondamentales nous donnent  $D_r = py_1 + (c + px_1) D_1$ ,  $A_r = sy_1 + (r + sx_1) D_1$ , d'où il suit que

$$A_{r} = sy_{1} - \frac{r + sx_{1}}{c + px_{1}} py_{1} + \frac{r + sx_{1}}{c + px_{1}} D_{r} = \frac{u_{a_{1}}}{c + px_{1}} y_{1} + \frac{r + sx_{1}}{c + px_{1}} D_{r}.$$

<sup>1)</sup> voir Bosscha, loc. cit., 94.

a) ibid., 95.

Ontrouve ainsi pour coordonnées de l'image:

$$x_2 = -\frac{r + sx_1}{c + px_1}, \quad y_2 = \frac{n_{a.1}}{c + px_1} y_1.$$
 (V)

On voit que  $x_2$  ne dépend que de  $x_1$ ; cela veut dire que les images de tous les points lumineux situés dans un même plan normal à l'axe, sont elles mêmes situées dans un même plan normal. C'est là toutefois une conséquence de notre hypothèse de rayons centraux, c. à. d. de faisceaux lumineux limités à un mince cylindre autour de l'axe.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que les rayons qui se trouvent dans un même plan passant par l'axe. Si le point lumineux est situé sur l'axe, tous les rayons émanant de ce point, rencontreront après la réfraction l'axe dans le même point à cause de la symmétrie autour de l'axe. Les rayons qui ne sont pas situés dans un plan passant par l'axe peuvent être considérés comme des rayons émanant de points lumineux situés à côté de l'axe. Il est évident que l'image d'un tel point lumineux se trouve sur l'axe secondaire, mené par le point lumineux et le centre de courbure de la surface réfringente, s'il n'y a qu'une seule surface réfringente. Cela résulte immédiatement de la symmétrie autour de cet axe. Les relations qui lient les positions du point lumineux et de son image sur cet axe secondaire sont les mêmes que dans le premier cas. Seulement il faut remplacer les plans menés par l'axe principal par d'autres menés par l'axe secondaire et mesurer les distances à la surface réfringente le long de cet axe. On en déduit immédiatement que tous les points lumineux situés sur une sphère concentrique avec la surface réfringente donnent des images qui se trouvent sur une autre sphère, dont le centre coïncide aussi avec celui de la surface réfringente. On peut dire que tout faisceau conique se transforme après la réfraction par une seule surface réfringente en un autre faisceau conique et il en est de même s'il y a une série de surfaces réfringentes. Cette proposition, une fois démontrée, nous autorise à employer des constructions planes sans tenir compte des rayons situés hors de ce plan.

La valeur de  $y_2$  nous apprend que si  $y_1 = 0$ , on a aussi  $y_2 = 0$ , c. à. d. que tout point lumineux situé sur l'axe a son image sur cet axe. L'expression  $\frac{y_2}{y_1}$  apprend dans quel rapport une dimension perpendiculaire à l'axe est agrandie par la reproduction optique. Ce rapport est appelé grossissement linéaire et représenté par V;

on a donc, d'après les relations (V),  $V = \frac{n_{a.1}}{c + px_1}$ , ou bien encore  $V = s + px_2$ . (VI°)

Le grossissement linéaire ne dépend que de  $x_1$ , de sorte que les distances à l'axe de tous les points situés dans un même plan normal à l'axe sont agrandies dans le même rapport. Et si l'on tient compte de ce que l'angle de deux droites situées dans un même plan normal n'est pas modifié par la reproduction optique, on voit que l'image d'une figure située dans un plan normal à l'axe est une figure semblable. Le rapport dans lequel les dimensions sont augmentées, c. à. d. le grossissement linéaire, est ainsi défini de la façon la plus générale possible. C'est le grossissement linéaire dans un plan perpendiculaire à l'axe. Ce grossissement ne peut devenir infiniment grand, que dans le cas où l'image est placée à une distance infiniment grande.

§ 9. Points remarquables. Anneaux oculaires. Les deux foyers principaux sont conjugués de deux points situés à l'infini. Le premier foyer principal est conjugué d'un point situé à distance infinie en arrière du système optique, le second d'un point à distance infinie en avant du système. Les distances de ces deux foyers respectivement à la première et à la dernière surface réfringente sont les distances focales principales, que nous représenterons par  $f_1$  et  $f_2$ . Leurs valeurs sont données immédiatement par les équations (V)

(§ 8), qui donnent 
$$f_1 = -\frac{c}{p}$$
,  $f_2 = -\frac{s}{p}$ .

Les valeurs de  $f_1$  et  $f_2$  peuvent aussi être déduites de la signification des constantes optiques. D'après la signification des constantes optiques un rayon incident parallèle à l'axe, et dont l'amplitude est égale à 1, aura pour amplitude finale  $A_r = s$ , et pour divergence finale  $D_r = p$ ; le rayon émergent coupe donc l'axe à une distance  $-\frac{A_r}{D_r} = -\frac{s}{p}$  de la dernière surface réfringente. De la même façon on prouve que  $f_1 = +\frac{A_1}{D_1}$  pour  $D_r = 0$ . Si la divergence finale  $D_r = 0$ , il résulte de la première équation fondamentale  $\frac{A_1}{D_1} = -\frac{c}{p}$ , de sorte que  $f_1 = -\frac{c}{p}$ . D'ailleurs les valeurs de  $f_1$  et  $f_2$  peuvent être transformées l'une dans l'autre au moyen des relations (III) (§ 5) entre les constantes optiques d'un système et celles du système inverse.

On donne le nom de points oculaires aux points conjugués des

sommets des surfaces réfringentes terminales. Un point lumineux placé au premier point oculaire a son image au sommet de la dernière surface réfringente; au deuxième point oculaire se forme l'image d'un point lumineux placé au sommet de la première surface. Si nous représentons par  $o_1$  la distance du premier point oculaire à la première surface réfringente, et par  $o_2$  la distance du deuxième point oculaire à la dernière surface, nous pouvons écrire

 $o_1=+\frac{A_1}{D_1},~{\rm pour}~A_r=0,~{\rm donc}~{\rm d'après}$  la deuxième équation fondamentale  $o_1=-\frac{r}{s},$ 

 $o_2\!=\!-\frac{A_r}{D_r},\;\;{\rm pour}\;\;A_1=0,\;\;{\rm donc}\;\;{\rm d'après}\;\;{\rm les}\;\;{\rm \'equations}\;\;{\rm fondamentales}\;\;o_2=-\frac{r}{c}.$ 

Ces deux valeurs peuvent être transformées l'une dans l'autre au moyen des relations (III) (§ 5).

On peut aussi déterminer la situation de deux points conjugués par leurs distances  $\xi_1$  et  $\xi_2$  aux foyers principaux;  $\xi_1 = x_1 + \frac{c}{p}$ ,  $\xi_2 = x_2 + \frac{s}{p}$ , et les relations (V) et (VI) (§ 8) déterminant la position de l'image et le grossissement linéaire deviennent

$$\xi_1 \; \xi_2 = \frac{n_{a,1}}{p^2} \; \text{(VII)}, \qquad V = p \; \xi_2 = \frac{n_{a,1}}{p \; \xi_1} \; \text{(VIII)} \; ^1)$$

Nous voyons par ces relations que  $\xi_1$  et  $\xi_2$  sont toujours affectés du même signe. L'objet et l'image sont donc toujours placés de côtés différents des foyers principaux. Le grossissement est positif, c. à. d. que l'image est droite, si les distances  $\xi_1$  et  $\xi_2$  ont le même signe que p; dans le cas contraire le grossissement est négatif et l'image est renversée. Le signe de p est déterminé par la règle suivante: on considère des rayons incidents parallèles à l'axe; si après réfraction le faisceau diverge, p est positif, et si le faisceau converge p est négatif (§ 3).

Nous pouvons aussi déterminer les situations que doivent occuper un objet et son image pour que le grossissement aît une valeur donnée. Car, si V est le grossissement donné, on a d'après les relations (VIII),  $\xi_2 = \frac{V}{p}$ ,  $\xi_1 = \frac{n_{a,4}}{Vp}$ , de sorte que

<sup>1)</sup> voir Bosscha, loc. cit., 98, 99

$$\begin{split} x_1 &= f_1 + \xi_1 = \frac{1}{p} \left( -c + \frac{V}{n_{\mathrm{a.f.}}} \right), \\ x_2 &= f_2 + \xi_2 = \frac{1}{p} \left( -s + V \right). \end{split}$$

Il est facile d'attribuer une signification au second membre de l'équation (VII): — p est le pouvoir principal du système, —  $\frac{p}{n_{aA}}$  le pouvoir principal du système inverse (§§ 3 et 5), de sorte que  $\xi_1$   $\xi_2$  est égal au produit des valeurs inverses des pouvoirs principaux des deux systèmes direct et inverse  $^1$ ).

Des valeurs trouvées pour les distances focales principales  $f_1$  et  $f_2$  et pour les distances  $o_1$  et  $o_2$  des points oculaires, il suit que  $\frac{f_1}{f_2} = \frac{o_1}{o_2} = \frac{c}{s}$ . Des quatre points remarquables: foyers principaux et points oculaires, trois seulement sont indépendants des autres; ces quatre points ne suffisent donc pas à déterminer les propriétés d'un système dont on donne les surfaces réfringentes extrêmes. On a donc encore besoin d'un quatrième élément, par exemple  $n_{a,4}$ , ou bien le grossissement dans un plan déterminé de l'espace image.  $^2$ )

Les plans normaux à l'axe, contenant le premier et le deuxième point oculaire, sont appelés respectivement premier et deuxième plan oculaire. Ils sont respectivement conjugués du dernier et du premier plan réfringent du système. Les cercles conjugués des bords des surfaces réfringentes extrêmes sont appelés anneaux oculaires; le premier anneau oculaire correspondant au bord de la dernière surface. Il va de soi que ces anneaux sont contenus dans les plans correspondants. Si le faisceau de rayons lumineux traversant le système optique est limité latéralement par les bords des surfaces réfringentes terminales, le faisceau incident forme un cône dont le sommet est au point lumineux et qui a pour directrice le bord de la première surface réfringente. Le faisceau émergent aussi est un cône; son sommet est l'image du point lumineux, et sa directrice le deuxième anneau oculaire. De même le premier anneau oculaire est la directrice du cône de rayons incidents, qui sont réfractés suivant un cône dont le sommet est l'image du point lumineux, et la directrice le bord de la dernière surface réfringente.

§ 10. Grossissements angulaire et axial. Le grossissement angulaire  $V_a$  est le rapport dans lequel l'angle, formé par deux droites situées dans un même plan passant par l'axe, est augmenté par la

<sup>1)</sup> Voir Bosscha, loc. cit., 99.

<sup>2)</sup> Voir Bouty, Nombre des éléments nécessaires pour déterminer l'effet extérieur d'un système optique, Journal de physique, VIII, 331, 1878.

Verh. Kon. Akad. v. Wetensch. (1e Sectie). Dl. VII.

réfraction. Considérons deux rayons incidents, dont les divergences sont  $D_1$  et  $D_1'$ , émis par un point lumineux  $x_1, y_1$ . Les amplitudes initiales sont  $A_1 = y_1 + x_1 D_1$  et  $A_1' = y_1 + x_1 D_1'$ . D'après la première équation fondamentale on a

$$D_{r}' - D_{r} = c (D_{1}' - D_{1}) + p (A_{1}' - A_{1}) = (c + px_{1}) (D_{1}' - D_{1}).$$

Le grossissement angulaire est donc

$$V_a = c + px_1; (IX)$$

ou bien, exprimant  $x_1$  en fonction de la distance de l'image à la dernière surface réfringente,

$$V_a = \frac{n_{a.1}}{s + p \, x_2}$$

On peut encore exprimer le grossissement angulaire en fonction des distances de l'objet et de l'image aux foyers principaux:

$$V_a = p \, \xi_1 = \frac{n_{a.1}}{p \, \xi_2}.$$

Supposons que le point lumineux soit situé sur l'axe, et que l'axe soit lui-même un des rayons incidents, alors on a pour grossissement angulaire  $V_a = \frac{D_r}{D_1}$ . La valeur de cette expression peut être immédiatement déduite de la première équation fondamentale et l'on arrive ainsi à l'équation (IX).

Entre les grossissements linéaire et angulaire existe la relation  $V_a = \frac{n_{a,1}}{V}$ . Si les milieux extrêmes sont identiques, le produit de ces deux grossissements est égal à 1.

Le grossissement angulaire est indépendant de la divergence des rayons incidents; il est donc le même pour toute paire de rayons du faisceau émis par le point lumineux. Il ne dépend que de la distance  $x_1$ , et est donc, tout comme le grossissement linéaire, le même pour tous les points lumineux situés dans un même plan normal à l'axe.

Le grossissement angulaire devient infiniment grand si  $x_1 = \infty$ , c. à. d. si le point lumineux est placé à l'infini. Dans ce cas  $D_1 = 0$ , tandis que  $D_r$  a une valeur finie. Dans les systèmes optiques, traités au § 12, on a pour  $x_1 = \infty$ , ou  $D_1 = 0$ ;  $D_r = 0$  et  $V_a$  a une valeur finie.

Outre les grossissements linéaire et angulaire nous considérons aussi le grossissement axial, donnant le rapport dans lequel les dimensions paralèlles à l'axe sont augmentées par la reproduc-

tion optique. Soient  $x_1, y_1$  et  $x'_1, y'_1$  deux points lumineux et  $x_2, y_2, x'_2, y'_2$  les images correspondantes. Le grossissement axial est  $V_{ax} = \frac{x'_2 - x_2}{x'_1 - x_1}$ . Si l'on remplace  $x_2$  et  $x'_2$  par leurs valeurs en fonction de  $x_1$  et  $x'_1$  (V) on obtient:

 $V_{ax} = -\frac{n_{a.1}}{(c + px_1)(c + px_1')}$  ou bien, nous rappelant l'équation (IX),  $V_{ax} = -\frac{VV'}{n_{a.1}}$ .....(X).

V représente ici le grossissement dans le plan de l'image  $x_2$ , c. à. d. un plan mené par cette image normalement à l'axe. V' est le grossissement dans le plan  $x'_2$ . Si les deux paires de points conjugués sont très rapprochées l'une de l'autre, on a V = V' et  $V_{ax} = -\frac{V^2}{n_{a,1}}$ . La valeur négative de  $V_{ax}$  montre qu'à tout déplacement du point lumineux correspond un déplacement de l'image dans le même sens. 1)

Les grandeurs qui entrent dans l'expression  $V_{ax} = \frac{x_2' - x_2}{x_1' - x_1}$ du grossissement axial, peuvent être immédiatement reliées au grossissements linéaire et angulaire de la façon suivante. Considérons un point lumineux  $x_1, y_1$ , placé donc dans le plan  $x_1$  normal à l'axe, et soit  $x_2, y_2$  son image. Parmi tous les rayons émis par le point  $x_1$ ,  $y_1$ , considérons celui qui coupe l'axe à une distance x', de la première surface réfringente. Le rayon conjugué sortant passe par le point  $x_2$ ,  $y_2$ , et coupe l'axe à une distance  $x_2$  de la dernière surface réfringente. Si  $D_1$  et  $D_r$  sont les divergences de

ces rayons, on a  $x'_1 - x_1 = \frac{y_1}{D_1}$ ,  $x'_2 - x_2 = -\frac{y_2}{D_1}$ . On

donc  $V_{ax} = -\frac{y_2}{y_1} \frac{D_1}{D_r}$ . Or,  $\frac{y_2}{y_1}$  est le grossissement linéaire V dans

le plan  $x_2$ ,  $\frac{D_r}{D_1}$  le grossissement angulaire  $V_a$  dans le plan  $x_2$ . Et si l'on exprime le grossissement angulaire  $V_a$  en fonction du grossissement linéaire V' dans le plan  $x'_2$ , on obtient de nouveau  $V_{ax} = -\frac{V \ V'}{n_{a,1}}$ .

$$V_{ax} = -\frac{v_{ax}}{v_{ax}}$$

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>) voir Bosscha, loc. cit., 96.

<sup>2)</sup>  $x'_1 - x_1$  et  $x'_2 - x_2$  ont des signes différents parce que le point lumineux et son image se déplacent dans le même sens.

La relation  $V_a = \frac{n_{a,1}}{V}$  entre les grossissements linéaire et angulaire peut être mise sous une autre forme. Comme  $V = \frac{y_2}{y_1}$ , c. à. d. égal au rapport des distances de l'image et du point lumineux à l'axe,  $V_a = \frac{D_r}{D_1}$ , et  $n_{a,1} = \frac{n_1}{n_a}$ , la relation entre les deux grossissements peut encore s'écrire  $D_1$   $n_1$   $y_1 = D_r$   $n_a$   $y_2$ . (XI) Mise sous cette forme, elle est l'expression du théorème de

Mise sous cette forme, elle est l'expression du théorème de Lagrange-Helmholtz. Lagrange 1) l'a démontré dans le cas d'une surface réfringente unique et pour des lentilles infiniment minces; Helmholtz 2) l'a étendu à un système de surfaces réfringentes.

Prenons un rayon incident dirigé vers un point du bord de la première surface réfringente;  $D_1$  est la demi-ouverture du cône de rayons incidents. N'oublions pas toutefois que les images sont toujours formées par des rayons centraux, et que le point lumineux est donc toujours situé dans le voisinage immédiat de l'axe.  $D_r$  est la demi-ouverture du cône émergent. De la relation (XI) il résulte que, pour  $n_1 = n_a$ , l'ouverture du cône de rayons diminue par réfraction dans un rapport exprimé par le grossissement linéaire. Cette proposition trouve une application étendue dans la théorie des instruments d'optique.

Faisons remarquer ici que la valeur que nous venons de trouver pour le grossissement axial, nous donne la démonstration immédiate d'une propriété générale des systèmes optiques, communiquée en 1669 par Christiaan Huygens au secrétaire Oldenburg de la Royal Society, et publiée plus tard dans ses Dioptrica sous la forme de Propositio  $XL^3$ ). Cette proposition est la suivante; si l'on intervertit les positions de l'objet et de l'oeil, tandis que le système de lentilles interposées, quelque nombreuses qu'elles soient, n'est pas modifié, dans les deux cas l'image est vue sous le même angle et dans la même position, c'est-à-dire droite ou renversée.

Soient  $x_1$  la distance de l'objet à la première surface réfringente, et  $x_2$  la distance de l'image à la dernière,  $x_2'$  la distance de l'oeil à la dernière et  $x_1'$  la distance à laquelle le système optique forme une image de l'oeil en avant de la première surface réfringente. Donnons

<sup>2)</sup> LAGRANGE, Sur une loi générale d'optique, Mémoires de l'Académie de Berlin, 1803.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Helmholtz, Physiologische Optik, 1ste Aufl., 1866, 58; 2° Aufl., 1896, 71.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Voir Bosscha; Christiaan Huygens, Rede am 200sten Gedächtnisstages seines Lebensendes, übersetzt von Th. W. Engelmann, 50 et 52—55; Huygens, Oeuvres complètes, Tome VI.

à l'objet l'unité de longueur et représentons par V et V' les grossissements linéaires dans les plans  $x_2$  et  $x'_2$ . L'objet est placé dans le plan  $x_1$ , l'image se forme dans le plan  $x_2$  et a pour dimension V; de l'oeil placé en  $x'_2$  elle est vue sous un angle  $\frac{V}{x'_2-x_2}$ , puisque l'image est formée par des rayons centraux, de sorte que tous les angles formés avec l'axe sont très petits. Si l'objet est placé en  $x'_2$ , l'image se forme en  $x'_1$ , et alors elle a pour dimension  $\frac{1}{V'}$ , de sorte que l'oeil la voit alors sous l'angle  $\frac{1}{V'}\frac{1}{x_1-x'_1}$ . D'après le théorème de Huygens  $\frac{V}{x'_2-x_2}=\frac{1}{V'}\frac{1}{x_1-x'_1}$ , et cette équation est identique avec cette autre  $V_{ax}=\frac{x'_2-x_2}{x'_1-x_1}=-\frac{VV'}{n_{a.1}}$ , dans le cas où  $n_{a.1}=1$ , c. à. d. où les milieux extrêmes sont identiques. On voit en outre de quelle façon on peut donner une extension au théorème de Huygens dans le cas où les milieux extrêmes sont différents.

§ 11. Construction de l'image. Nous avons vu (§ 9) que les quatre points remarquables déterminent avec une autre grandeur encore les propriétés optiques du système. Prenons pour cette autre grandeur le grossissement linéaire  $V_{o_2}$  dans le deuxième plan oculaire. Ce grossissement est étroitement lié à la constante op-

tique c du système. On a en effet  $V_{c_2} = \frac{n_{\sigma,4}}{c}$ , ainsi qu'on le déduit immédiatement de la définition de c (§ 3), et de la relation entre les grossissements angulaire et linéaire (§ 10). A l'aide de ces données il est possible de construire pour trois rayons incidents les rayons émergents du système, et trouver l'image du point lumineux par la combinaison de deux de ces rayons. Ces trois rayons incidents sont:

1° le rayon parallèle à l'axe,

2° le rayon passant par le premier foyer principal,

3° le rayon passant par le premier point oculaire.

Les trois rayons conjugués passent successivement par le deuxième foyer principal, par un point à l'infini, et par le sommet de la dernière surface réfringente. On connaît d'ailleurs les points où ils coupent le deuxième plan oculaire. Si l'on représente par  $\mathcal{A}$  l'amplitude du rayon incident, la distance à l'axe du point d'intersection du rayon émergent avec le deuxième plan oculaire est  $\mathcal{A} V_{o.2}$ . La construction devient beaucoup plus simple, si au

lieu de considérer la première surface réfringente et le deuxième plan oculaire, on choisit deux plans conjugués tels que le grossissement soit égal à 1. Ce sont les plans principaux, auxquels Gauss a été conduit par d'autres considérations. Comme dans le deuxième plan principal le grossissement angulaire est égal à 1, si du moins les milieux extrêmes sont identiques, il est avantageux de remplacer le troisième rayon auxiliaire par un rayon passant par le premier point principal, c. à. d, le point d'intersection du premier plan principal avec l'axe. Le rayon émerge alors dans la même direction en passant par le deuxième point principal. En dehors de cette simplification de la construction, l'introduction des plans principaux est sans avantage marqué pour la résolution des problèmes de dioptrique, ou bien ces plans n'ont aucune signification dans ces problèmes <sup>1</sup>).

Les plans principaux ne se prêtent pas aussi facilement à une détermination expérimentale que les plans oculaires, et encore n'y arrive-t-on que par voie indirecte; nous ne les introduirons donc pas dans nos raisonnements.

§ 12. Constantes optiques d'une lentille et de la combinaison de deux lentilles. Pour une seule surface réfringente nous avons, d'apres § 6,  $c_1 = \frac{1}{n_{1.2}}$ ,  $p_1 = \frac{n_{1.2}-1}{n_{1.2}}\frac{1}{R_1}$ ,  $r_1 = 0$ ,  $s_1 = 1$ . R est négatif si la surface tourne sa convexité vers la lumière. Pour une deuxième surface, formant avec la première une lentille d'épaisseur d, on a  $c_2 = \frac{1}{n_{2.4}}$ ,  $p_2 = -(n_{1.2}-1)\frac{1}{R_2}$ ,  $r_2 = 0$ ,  $s_2 = 1$ . Appliquant maintenant les relations (II) à la combinaison des deux systèmes optiques, nous trouvons pour constantes optiques de la lentille,  $c = 1 - \frac{n-1}{n}\frac{d}{R_2}$ ,  $p = (n-1)\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) - \frac{(n-1)^2}{n}\frac{d}{R_1R_2}$ ,  $r = \frac{d}{n}$ ,  $s = 1 + \frac{n-1}{n}\frac{d}{R_1}$ . Pour une lentille biconvexe  $R_1$  est

Les rayons menés du point lumineux et de son image vers les points principaux, ne sont point les axes de symmétrie des faisceaux incident et émergent, et ne peuvent donc servir, en les remplaçant, à représenter la marche du faisceau qui forme l'image. Les points principaux sont aussi sans importance quand il s'agit de déterminer l'intensité lumineuse en divers points de l'image, ou l'éclairement de l'espace image. De même, les plans principaux sont sans aucune utilité quand il s'agit de déterminer la finesse avec laquelle diverses parties de l'espace objet sont reproduites dans un plan déterminé de l'image, ou bien quand on veut déterminer le point d'où il faut regarder l'image, afin que l'effet de perspective soit le même que celui produit par l'objet, toutes questions que nous allons traiter dans la suite.

négatif,  $R_2$  est positif; pour une lentille biconcave  $R_1$  est positif,  $R_2$  négatif.

Nous déduisons de là les distances focales principales et les distances des points oculaires:

$$\begin{split} F_1 &= -\frac{c}{p} = -\frac{1 - \frac{n-1}{n} \frac{d}{R_2}}{(n-1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) - \frac{(n-1)^2}{n} \frac{d}{R_1 R_2}}, F_2 = -\frac{s}{p} = \\ &- \frac{1 + \frac{n-1}{n} \frac{d}{R_1}}{(n-1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) - \frac{(n-1)^2}{n} \frac{d}{R_1 R_2}}, o_1 = -\frac{r}{s} = -\frac{\frac{d}{n}}{1 + \frac{n-1}{n} \frac{d}{R}}, \\ o_2 &= -\frac{r}{c} = -\frac{\frac{d}{n}}{1 - \frac{n-1}{n} \frac{d}{R_2}}. \end{split}$$

Si n > 1, ces expressions prouvent que, pour une lentille biconcave, les points oculaires sont toujours situés à l'intérieur de la lentille. Il en est du reste de même pour une lentille biconvexe peu épaisse. Si l'épaisseur est faible en comparaison des rayons de courbure, on a pour toute lentille  $o_1 = o_2 = -\frac{d}{a}$ ; ainsi pour une lentille en crown, dont  $n = \frac{3}{2}$ , les points oculaires sont placés à une distance égale aux <sup>2</sup>/<sub>3</sub> de l'épaisseur en arrière de la première surface réfringente et en avant de la deuxième. Le premier point oculaire est donc placé en avant du deuxième. Un point oculaire n'est placé en dehors de la lentille (n > 1) que dans le cas où la surface correspondante est convexe, et quand l'épaisseur est plus grande que la deuxième distance focale principale de cette surface. L'exactitude de cette dernière remarque peut être prouvée immédiatement en partant de la définition du deuxième foyer principal. Les foyers principaux sont placés à des distances inégales des surfaces de la lentille. Si l'épaisseur est faible en comparaison des rayons de courbure, la différence est proportionnelle à l'épaisseur et à la différence des rayons de courbure.

Faisons encore remarquer que les points oculaires sont toujours accessibles à l'observation. même dans le cas où ils sont situés à l'intérieur de la lentille ou d'un système otptique. Il est toujours possible d'examiner à la loupe ou avec un microscope à long foyer l'image d'une des surfaces terminales formée par le système optique 1).

<sup>1)</sup> La détermination expérimentale de la situation des plans principaux peut se faire en faisant usage de la propriété: que pour cette paire de plans conjugués le grossissement linéaire est égal à 1. M. H. Sentis, (Journal de Physique, (2), VIII, 283, 1889) a indiqué sommairement l'appareil à employer. La recherche expérimentale des plan principaux

Pour une lentille dont l'épaisseur est faible par rapport aux rayons de courbure, on a c=1,  $p=(n-1)\left(\frac{1}{R_1}-\frac{1}{R_2}\right)=-\frac{1}{f}$ , r=0, s=1. Ces valeurs ont déjà été déduites au § 6 de la signification des constantes optiques.

Si deux lentilles infiniment minces sont placées à une distance d' l'une de l'autre, nous avons, d'après l'équation (II) (§ 4),

$$c = 1 - \frac{d}{f_2}$$
,  $p = \frac{d - f_1 - f_2}{f_1 f_2} = \frac{\Delta}{f_1 f_2}$ ,  $r = d$ ,  $s = 1 - \frac{d}{f_1}$ .

L'expression  $\Delta$  représente ce que l'on appelle la distance optique des deux lentilles; c'est l'écartement entre le deuxième foyer principal de la première lentille et le premier foyer principal de la deuxième. Les distances focales principales sont

$$\begin{split} F_1 = -\frac{f_1 \, (f_2 - d)}{\Delta} &= \frac{f_1 \, (\Delta + f_1)}{\Delta} = f_1 + \frac{{f_1}^2}{\Delta}, \\ F_2 = -\frac{f_2 \, (f_1 - d)}{\Delta} &= f_2 + \frac{{f_2}^2}{\Delta}. \end{split}$$

Il suit de là que le premier foyer principal du système est placé à une distance  $\frac{f_1^2}{\Delta}$  en avant du premier foyer de la première lentille, et que le deuxième est situé à une distance  $\frac{f_2^2}{\Delta}$  en arrière du deuxième foyer principal de la deuxième lentille. Cette propriété trouve une application étendue, e. a. dans l'étude des propriétés optiques des microscopes et des objectifs photographiques.

§ 13. Modification de la divergence des rayons par un système optique. Nous appellerons divergence de deux rayons lumineux incidents la différence entre les divergences de ces deux rayons. Afin de déterminer cette différence sans ambiguité, nous retrancherons la divergence du rayon ayant la plus petite amplitude de la divergence du rayon ayant la plus grande amplitude. La détermination du signe de la divergence des deux rayons incidents se fait donc à l'aidé d'une des surfaces réfringentes, notamment de la

ne peut être toutefois très pratique (Bouty, Journal de Physique, VII, 332, 1878). Quant à la deuxième propiété des plans principaux, d'après laquelle le grossissement angulaire  $V_u = 1$ ,  $(n_{u4} = 1)$  Secretan s'en est servi dans sa "détermination de la distance focale des systèmes convergentes. Paris, 1855" (A. Martin, Ann. de Chim. et de Physique, (4), X, 344, 1867). Il ne m'a été pas possible de consulter cet ouvrage.

première. La divergence est ainsi positive lorsque le point d'intersection des rayons, c.-à.-d. le point lumineux, est placé en avant de la première surface réfringente, elle est négative si le point lumineux est virtuel. La divergence des rayons émergents conjugués se détermine d'une façon analogue à l'aide de la dernière surface réfringente. Nous retranchons la divergence du rayon ayant la plus petite amplitude finale de la divergence de l'autre rayon. Tout comme pour les rayons incidents, la divergence des rayons émergents est positive, si l'image se forme du côté de la surface réfringente terminale d'où vient la lumière, donc positive pour une image virtuelle, négative pour une image réelle. Nons dirons maintenant qu'un système est convergent si la divergence de deux rayons quelconques, indépendamment de la situation du point lumineux, diminue par le passage des rayons à travers le système optique. Or, voyons si de tels systèmes existent.

Distinguons les deux cas où les amplitudes initiale et finale  $A_1$  et  $A_2$  sont de même signe ou de signe contraire. Soient  $D_1$  et  $D_1'$  les divergences des deux rayons incidents;  $A_1$  et  $A_1'$  leurs amplitudes. Si  $A_1 > A_1'$ , la divergence des deux rayons est  $D_1 - D_1'$ . La deuxième équation fondamentale donne  $\frac{A_r}{A_1} = r \frac{D_1}{A_1} + s =$ 

 $\frac{r}{x_1}+s$ . Pour tous les rayons émis par un même point lumineux, ou par des points lumineux situés dans un même plan normal à l'axe, le rapport entre les amplitudes finale et initiale est donc le même. Représentons par  $D_r$  et  $D_r{}'$  les divergences des rayons émergents, et par  $A_r$  et  $A_r{}'$  leurs amplitudes. Si  $\frac{A_r}{A_1}>0$ , nous avons  $A_r>A_r{}'$ , puisque nous avons supposé  $A_1>A_1{}'$ . La divergence des rayons émergents est donc  $D_r-D'_r$ . Si  $\frac{A_r}{A_1}<0$ , on a  $A_r< A_r{}'$ 

et la divergence est  $D_r' - D_r$ . Dans le cas où  $\frac{J_r}{J_1} < 0$ , nous prenons les rayons incidents et émergents dans l'ordre inverse, pour chercher la différence entre leurs divergences et trouver ainsi la divergence des deux rayons.

Soit d'abord  $\frac{A_r}{A_1} > 0$ . La condition de convergence des rayons est  $D_r - D'_r < D_1 - D_1'$ , Comme  $V_a = \frac{D_r - D_r'}{D_1 - D_1'}$  nous aurons donc, pour un système convergent

$$\begin{array}{lll} - & \infty < V_a = c + px_1 < 1, \text{ si } D_1 - D_1{'} > 0, \text{ c.à.d. } x_1 > 0 \\ \text{et} & \infty > V_a = c + px_1 > 1, \text{ si } D_1 - D_1{'} < 0, & , & x_1 < 0. \end{array}$$

Les valeurs de  $V_a$  sont négatives si à l'émergence les rayons vont aboutir à un foyer réel.  $V_a$  a des valeurs positives si le foyer des rayons émergents est virtuel. La condition de convergence peut donc s'écrire:

Prenons maintenant le cas ou  $\frac{A_r}{A_1} < 0$ . La condition de convergence est  $D_r' - D_r < D_1 - D_1'$ , Comme  $V_a = \frac{D_r - D_r'}{D_1 - D_1'}$ , il sera satisfait à cette condition, si

Il résulte de là que les conditions de convergence sont contradictoires si l'on peut avoir  $x_1 \geq 0$ , c.-à.-d. si le point lumineux peut être aussi bien réel que virtuel. Il en est de même si l'on peut avoir  $\frac{A_r}{A_1} \geq 0$ . Comme  $\frac{A_r}{A_1} = \frac{r}{x_1} + s_1$ , on a

$$A_1$$
  $X_1$   $X_1$   $A_1$   $X_1$   $A_1$   $A_1$   $A_1$   $A_1$   $A_1$   $A_1$   $A_2$   $A_3$   $A_4$   $A_5$   $A_5$   $A_5$   $A_6$   $A_7$   $A_7$   $A_7$   $A_8$   $A_8$   $A_8$   $A_8$   $A_8$   $A_9$   $A_9$ 

Les dernières conditions prouvent que ce n'est que dans le cas où r=0 que le rapport  $\frac{A_r}{A_1}$  conserve le même signe, aussi bien pour des valeurs positives de  $x_1$  que pour des valeurs négatives ; c.-à.-d. aussi bien pour des points lumineux réels que pour des points lumineux virtuels. C'est ce qui arrive dans le cas d'une surface réfringente unique ou d'une lentille infiniment mince  $^1$ ).

<sup>&#</sup>x27;) Un système composé de deux lentilles infiniment minces, placées à une distance supérieure à la somme de leurs distances focales principales, nous donne l'exemple d'un système où, pour  $x_1 > 0$ ,  $A_1$  et  $A_r$  n'ont pas toujours le même signe, tandis que

Afin que la contradiction entre les conditions de convergence pour des points lumineux réels et virtuels disparaisse, il faut que

l'on aît 
$$c = 1$$
 pour  $\frac{A_r}{A_1} < 0$ , et  $c = -1$  pour  $\frac{A_r}{A_1} < 0$ .

Le premier cas se présente dans les lentilles infiniment minces; quant au deuxième il ne répond à aucun système optique existant, et n'a certainement aucune signification pratique si l'on doit avoir en même temps r=0.

Parmi tous les systèmes optiques il n'y a donc que les lentilles infiniment minces qui puissent être convergentes ou divergentes dans le sens que nous venons d'attribuer à ces mots, aussi bien pour des points lumineux réels que pour des points lumineux virtuels. Nous retrouvons ainsi pour les lentilles infiniment minces les conditions déjà connues de convergence p < 0, et de divergence p > 0. Parmi les autres systèmes optiques les uns ne sont convergents que pour des points lumineux réels, les autres pour des points virtuels.

Nous considérerons encore les systèmes optiques formés par une seule surface réfringente. Dans ce cas  $\frac{A_r}{A_1} > 0$ ; or on reconnaît

facilement à la condition de convergence, qu'une surface réfringente tournant sa convexité vers le premier milieu qui est le moins dense, n'est convergent que pour des points lumineux réels; et qu'une surface concave du côté du premier milieu, qui est le plus dense, n'est convergente que pour des points lumineux virtuels. Dans le deuxième cas le système n'est pas convergent pour tout point lumineux réel, mais uniquement pour ceux qui sont plus éloignés de la surface réfringente que le centre de courbure, ainsi qu'il est aisé de le reconnaître sur une simple figure.

Ajoutons encore que parmi les cas d'une surface réfringente unique sont divergents: une surface tournant sa convexité vers le premier milieu qui est le plus dense, pour un faisceau divergent, et une surface concave du côté du premier milieu, qui est le moins dense, pour tous les faisceaux convergents.

§ 14. Situation des foyers principaux. Si la situation des foyers principaux est connue, il n'est pas encore possible de trouver pour tout point lumineux le changement de divergence, ainsi qu'il a été dé-

pour  $x_1 < 0$  les signes sont toujours différents. Si la distance des lentilles est plus petite que la distance focale principale de la première lentille, on a pour  $x_1 > 0$ ,  $\frac{A_r}{A_1} > 0$ ; mais si  $x_1 < 0$ ,  $A_r$  et  $A_1$  n'ont pas toujours le même signe.

terminé au § 13, mais il est possible de déterminer pour quels points lumineux réels l'image est réelle. Nous distinguerons trois cas.

Si le premier foyer principal  $F_1$  est situé en avant, le deuxième  $F_2$  en arrière du système, tout point lumineux, placé en avant du foyer  $F_1$  donne une image réelle. Cela résulte immédiatement du fait que le point lumineux et son image se déplacent dans le même sens (§ 10). Tel est le cas pour un système de deux lentilles convergentes, dont la distance est plus grande que la somme des distances focales principales, ou moindre que la plus petite d'entre elles.

Comme second cas nous considérerons celui où  $F_1$  est placé en avant de la première surface réfringente,  $F_2$  en avant de la dernière. Dans ce cas tout point lumineux placé entre le premier point oculaire et le premier foyer principal donne un faisceau réfracté convergent. Le premier point oculaire est situé en avant du premier foyer principal. En effet, les images de ces deux points sont respectivement placées au sommet de la dernière surface réfringente et à l'infini en arrière du système; et comme la première image est située devant la deuxième, on voit que le premier point oculaire est placé devant le premier foyer principal. Toutefois, comme on le reconnaît facilement, ceci n'est vrai que pour autant que le deuxième foyer principal ne soit pas situé derrière le système. On y arrive aussi en partant des relations  $o_1 = -\frac{r}{s}$   $F_1 = -\frac{c}{s}$ , et  $cs - pr = n_{a.4}$ . Il résulte de là que  $o_1 > F_1$ , si p et s ont le même signe, c.-à.-d. si  $F_2 = -\frac{s}{p} < 0$ , le deuxième foyer principal se trouvant en avant de la dernière surface réfringente. Un exemple nous est fourni par un système formé de deux lentilles, l'une convergente, l'autre divergente, dont la distance est supérieure à la distance focale principale de la lentille convergente.

Le troisième cas est celui où  $F_1$  est placé derrière la première surface,  $F_2$  devant la dernière. Dans ce cas, les points lumineux donnant des images réelles, sont placés entre le premier point oculaire et la première surface réfringente. Si le premier point oculaire est placé en arrière de la première surface réfringente, il n'y a pas de point lumineux réel donnant une image réelle. Ce troisième cas est fourni par un système de deux lentilles convergentes, dont la distance est plus petite que la somme des distances focales principales, mais plus grande que la plus grande d'entr'elles.

Les autres cas possibles, comme  $F_1$  derrière la première surface

et  $F_2$  derrière la dernière, peuvent être ramenés aux trois cas précédents par renversement du système. Les situations des foyers principaux et des points oculaires nous apprennent donc dans quels cas un point lumineux réel fournit une image réelle. Pour un système composé de deux lentilles infiniment minces nous allons discuter les situations de ces quatre points remarquables. Nous représenterons par  $f_1$  et  $f_2$  les distances focales principales des deux lentilles, et par d leur distance. D'après le § 12:

$$F_1 = -\frac{f_1(f_2 - d)}{\Delta} = \frac{f_1(\Delta + f_1)}{\Delta}, \ F_2 = -\frac{f_2(f_1 - d)}{\Delta} = \frac{f_2(\Delta + f_2)}{\Delta},$$

où  $\Delta = d - f_1 - f_2$ ; cette dernière expression est ce qu'on nomme la distance optique des deux lentilles. Nous considérerons deux cas: celui où  $f_1 > 0$  et  $f_2 < 0$ , et celui où  $f_1 > 0$  et  $f_2 < 0$ .

 $1^{\text{er}}$  cas:  $f_1 > 0$  et  $f_2 > 0$ .

On aura  $F_1 > 0$  et  $F_2 > 0$  pour toutes les valeurs positives de  $\Delta$ , et même pour toutes les valeurs négatives, si du moins la valeur absolue de  $\Delta$  est supérieure à la plus grande des distances focales principales  $f_1$  et  $f_2$ . Si donc nous admettons  $f_2 > f_1$ , il faut  $d > f_1 + f_2$  et  $d < f_1$ .

On a  $F_1>0$ ,  $F_2<0$ , si  $\Delta$  est négatif, avec une valeur absolue plus grande que  $f_1$  et plus petite que  $f_2$ , de sorte que  $f_2>d>f_1$ . Si l'on admettait  $f_2< f_1$  ce cas ne peut se présenter. Il en est de même si  $\Delta>0$ .

On aura  $F_1 < 0$ ,  $F_2 < 0$ , si  $\Delta$  est négatif avec une valeur absolue inférieure à la plus petite des deux grandeurs  $f_1$  et  $f_2$ . Si  $f_1$  est la plus petite distance focale, on a alors  $f_2 < d < f_1 + f_2$ .  $2^{\text{me}}$  cas:  $f_1 > 0$  et  $f_2 < 0$ .

 $F_1>0$  et  $F_2>0$  pour toute valeur positive de  $\Delta$  inférieure à  $-f_2$ , donc pour  $f_1>d>f_1+f_2$ .  $\Delta<0$  ne correspond à aucune valeur positive de  $F_1$  ou de  $F_2$ . Comme d n'est jamais négatif, la deuxième lentille étant toujours située derrière la première, ce cas  $(\Delta<0)$  ne peut se présenter si  $f_1<-f_2$ .

On a  $F_1>0$  et  $F_2<0$ , si  $\Delta>-f_2$ , ou bien  $d>f_1$ . Ces circonstances ne sont guère réalisables pour des valeur négatives de  $\Delta$ .

Enfin  $F_1 < 0$  et  $F_2 < 0$  n'est possible que si  $\Delta$  est négatif, donc  $d < f_1 + f_2$ , si en même temps  $f_1 > - f_2$ .

Comme on a en général  $o_1 = -\frac{r}{s}$  et  $o_2 = -\frac{r}{c}$ , on peut écrire pour un système composé de deux lentilles infiniment minces (§ 12)  $o_1 = -\frac{d}{1-\frac{d}{t}}$ ,  $o_2 = -\frac{d}{1-\frac{d}{t}}$ . Ces relations, aussi bien

que la définition des points oculaires, nous permettent de trouver facilement la situation de ces points dans les différents cas possibles. Pour la détermination des points lumineux réels dont l'image est réelle, les points oculaires n'ont d'importance que dans les cas où  $F_1 > 0$ ,  $F_2 < 0$  et  $F_1 < 0$ ,  $F_2 < 0$ . Si  $f_1 > 0$  et  $f_2 > 0$ , on n'a  $F_1 > 0$  et  $F_2 < 0$  que dans le cas où  $f_2 > d > f_1$ . Dans ce cas le premier point oculaire est placé en avant du système, comme on peut le déduire de la valeur de  $o_1$ , aussi bien que de la définition de ce point oculaire; nous l'avons prouvé d'ailleurs plus haut d'une autre façon. La valeur de  $o_1$  nous apprend en outre que le premier point oculaire est placé en avant du premier foyer principal.

Si  $f_1 > 0$ ,  $f_2 > 0$ , on a  $F_1 < 0$ ,  $F_2 < 0$ , pour  $f_2 < d < f_1 + f_2$  et  $f_1 < f_2$ . Le premier point oculaire est placé en avant de la lentille, de sorte qu'il y a des points lumineux réels ayant une image réelle.

Soit maintenant  $f_1 > 0$ ,  $f_2 < 0$ . On a  $F_1 > 0$ ,  $F_2 < 0$ , pour  $d > f_1$ . Dans ce cas le premier point oculaire est placé en avant du système. Ce point se trouve en arrière du système si  $F_1 < 0$ ,  $F_2 < 0$ , donc pour  $0 < d < f_1$ . Dans ce dernier cas il n'y a point d'image réelle pour des rayons incidents divergents.

Si l'on tient compte de l'épaisseur des lentilles, on trouve, au moyen des constantes optiques d'une lentille à épaisseur finie, pour un système de deux lentilles à la distance d:

$$\begin{split} F_2 &= f_{2}^{'} \, \frac{d - o_2 - f_{1}^{'}}{d - f_{1}^{'} - f_{2}^{'}}, \quad F_1 = f_1 \, \frac{d - o_1^{'} - f_2}{d - f_{1}^{'} - f_2}, \\ O_2 &= f_{2}^{'} \, \frac{d - o_1^{'} - o_2}{d - o_1^{'} - f_2}, \quad O_1 = f_1 \, \frac{d - o_1^{'} - o_2}{d - o_2 - f_1^{'}}. \end{split}$$

Dans ces expressions  $f_1$  et  $f'_1$  sont les foyers principaux de la première lentille,  $f_2$  et  $f'_2$  ceux de la deuxième; de même  $o_1$  et  $o'_1$  sont les distances des points oculaires de la première lentille,  $o_2$  et  $o'_2$  celles de la deuxième. La signification des expressions dans les numérateurs et les dénominateurs de ces fractions est facile à trouver. Ainsi  $d-o_2-f'_1$  représente l'écartement entre le deuxième foyer principal de la première lentille et le premier point oculaire de la deuxième;  $d-f'_1-f_2$  est encore une fois la distance optique des lentilles. Les valeurs trouvées satisfont

à la relation  $\frac{F_1}{F_2} = \frac{O_1}{O_2}$ , qui d'après le § 9 est applicable à tout système optique.

Les constantes optiques d'un système de surface réfringentes formé par la combinaison de deux ou plusieurs autres systèmes, sont appelées constantes du système équivalent. Un système ayant ces constantes, et dont les surfaces extrêmes coïncident avec la première surface du premier système et la dernière surface du dernier, peut remplacer le système donné au point de vue des propriétés géométriques (position et grandeur) des images. Pour que l'équivalence existe aussi au point de vue des propriétés physiques (intensité etc.) de l'image, nous verrons dans la suite que d'autres conditions encore doivent être remplies.

§ 15. Systèmes télescopiques. On donne le nom de systèmes télescopiques 1) à des systèmes dont les distances focales principales sont infiniment grandes. Telle est une lunette astronomique, réglée pour un observateur à oeil emmétrope. L'oeil est dit emmétrope lorsque la rétine, sur laquelle se forme l'image, est conjuguée d'un plan placé à une distance infinie en avant de l'oeil. D'après les valeurs des distances focales principales (§ 9) on a, pour un système télescopique, p=0. Cette relation peut d'ailleurs être déduite de la première équation fondamentale. Si les distances focales principales sont infiniment grandes, un faisceau de rayons incidents parallèles donne un faisceau de rayons émergents également parallèles. Cela résulte encore de la deuxième équation fondamentale qui, pour p=0, devient  $D_r=c$   $D_1$ . La divergence finale ne dépend donc plus de l'amplitude du rayon incident, mais uniquement de sa divergence. Des rayons incidents parallèles restent donc parallèles après réfraction.  $D_r$  n'est égal à  $D_1$  que si  $D_1 = 0$ , c. à. d. si les rayons incidents sont parallèles à l'axe. Si  $D_1 \gtrsim 0$ , les axes des faisceaux cylindriques incidents et réfractés forment entre eux l'angle (p-1)  $D_1$ . Si la section normale du faisceau de rayons incidents est circulaire, il en est de même du faisceau émergent; le rayon de cette dernière section est s fois plus grande que le ravon de la première, comme on peut le déduire immédiatement de la signification de s (§ 3). Si D=0, le grossissement linéaire  $V = s + p x_0$  (§ 8) devient V = s, c.à.d. égal au pouvoir dilatant et est donc indépendant de la distance de l'objet au système réfringent. Le grossissement linéaire est donc égal au rapport des rayons des sections normales des deux faisceaux cylindriques considérés tantôt. Ceci résulte d'ailleurs immédiatement de cette circonstance, qu'un rayon incident parallèle à l'axe donne un rayon réfracté également parallèle a l'axe. Si des extrémités de l'objet on mène des rayons parallèles à l'axe, leur distance est égale à la

<sup>1)</sup> Violle (Cours de Physique) désigne ces systèmes sous le nom de systèmes afocaux.

grandeur de l'objet. La distance des rayons émergents correspondants est égale à son tour à la grandeur de l'image, et celle-ci est est s fois plus grande que l'objet, d'après la signification de la constante s. Ces considérations conduisent à la méthode suivante de détermination du grossissement d'un système télescopique. Nous limitons le faisceau cylindrique de rayons incidents par un diaphragme circulaire placé quelque part en avant du système, et mesurons les rayons des sections normales des faisceaux incident et réfracté.

Si p=0, le grossissement angulaire  $V_a=c+px_1$  devient  $V_a=c$ . Cette valeur de  $V_a=\frac{D_r}{D_1}$  peut, dans le cas où p=0, se déduire immédiatement de la première équation fondamentale. Comme pour tout système  $V=\frac{n_{a.4}}{V_a}$ , on a pour un système téles-

copique  $c = \frac{n_{\lambda,1}}{s}$ . On y arrive aussi en posant p = 0 dans  $n_{a,1} = cs - pr(\S 7)$ .

Bien que les distances focales principales soient infiniment grandes, leur rapport a une valeur finie; en effet,  $\frac{F_1}{F_2} = \frac{c}{s} = \frac{n_{a,1}}{s^2} = \frac{c^2}{n_{a,1}}$ . Quand il s'agit de déterminer la position de l'image les foyers principaux sont sans utilité, mais on peut se servir avec avantage des points oculaires. Le grossissement axial est  $V_{ax} = -\frac{VV'}{n_{a,1}}$ .

(§ 10), ou bien, comme V = V' = s,  $V_{ax} = -\frac{s^2}{n_{a.4}}$ . Comme le premier point oculaire et le sommet de la dernière surface réfringente sont des points conjugués, la distance de l'image à la surface terminale est  $\frac{s^2}{n_{a.4}}$  fois plus grande que la distance de l'objet au premier point oculaire. Le signe négatif du grossissement axial signifie (§ 10) que l'objet et l'image sont situés du même côté, l'objet du premier point oculaire, l'image de la dernière surface réfringente. Les images sont donc réelles, si l'objet est situé entre la première surface réfringente et le premier point oculaire.

La relation trouvée entre les constantes optiques c et s:  $c = \frac{n_{a.1}}{s}$ , nous allons la démontrer directement pour un système télescopique, formé par la combinaison de deux systèmes non télescopiques. D'après § 4 nous avons, pour le système composé  $p = p_1$  ( $c_2 + p_2$  d) +  $s_1$   $p_2$ , de sorte que, p = 0 si

 $d=-\frac{s_1}{p_1}\frac{p_2}{p_2}+\frac{c_2}{p_1}\frac{p_1}{p_2}=-\frac{s_1}{p_1}-\frac{c_2}{p_2}$ . Si l'on fait attention aux valeurs des distances focales principales (§ 9), cette relation nous apprend que la distance des deux systèmes doit être égale à la somme de la deuxième distance focale principale du premier système. Le deuxième foyer principal du premier système doit donc coïncider avec le premier du deuxième système. Cette condition aurait pu être trouvée dès l'abord, en effet, elle exprime que le système résultant est télescopique. Or si l'on substitue la valeur trouvée pour d dans les expressions de c et s pour le système composé (§ 4), nous obtenons  $c=\frac{p_2}{p_1}(p_1\,r_1-c_1\,s_1)$  et  $s=\frac{p_1}{p_2}(p_2\,r_2-c_2\,s_2)$ . Si maintenant, nous distinguons les milieux extrêmes du premier système par les indices 1 et a', et par a' et a ceux du deuxième système, il vient (§ 7)

$$p_1 r_1 - c_1 s_1 = -n_{a'A}, p_2 r_2 - c_2 s_2 = -n_{a,a'}$$

d'où  $cs = n_{a'A} \cdot n_{aa'} = n_{aA} c$ . à. d. la relation cherchée entre c et s. Si les milieux extrêmes des deux systèmes optiques sont identiques, on a cs=1,  $c=-\frac{p_2}{p_1}$ ,  $s=-\frac{p_1}{p_2}$ , et l'on retrouve ainsi les relations commues, déterminant le grossissement d'une lunette astronomique. Si les systèmes, formant par leur combinaison un système téléscopique, sont des lentilles infiniment minces, on a  $p_1 = -\frac{1}{f_1}$ ,  $p_2 = -\frac{1}{f_2}$ , donc  $c = -\frac{f_1}{f_2}$ . Ce résultat encore peut être immédiatement déduit des propriétés des lentilles infiniment minces. On peut en effet, ou bien calculer la relation constante entre les divergences des rayons incidents et réfractés, en partant des grossissements angulaires des lentilles prises individuellement, ou bien, ce qui est encore plus simple, partir de la signification de la constante c. De la deuxième façon on arrive immédiatement à  $s=-\frac{p_2}{p_1}=-\frac{f_2}{f_1}$  et  $r=-\frac{1}{p_1}-\frac{1}{p_2}$  ou r= $f_1 + f_2$ . La distance du premier point oculaire est donc  $-\frac{r}{s}$  $\frac{f_1^2}{f_2} + f_1$ . Seuls des objets plus rapprochés du système que ce point oculaire donnent des images réclles. Parmi les propriétés particulières d'un tel système télescopique, composé de deux lentilles infiniment minces, nous citerons encore la suivante. Si la distance de l'objet est  $f_1 + f_2 + f_2$ , l'image se forme dans le plan même de l'objet, elle est virtuelle, renversée et grossie  $\frac{f_2}{f_1}$  fois.

## II. Propriétés physiques des images. Délimitation des faisceaux lumineux. Clarté des images et profondeur de l'espace objet ou profondeur du champ.

§ 16. Influence des diaphragmes sur la délimitation des faisceaux lumineux. Champ visuel. Les faisceaux lumineux qui participent à la formation de l'image sont ordinairement délimités par des diaphragmes. Les bords des surfaces réfringentes (bords des lentilles) remplissent ce rôle dans le cas où il n'y a pas de diaphragmes proprement dits. Dans les cas où les rayons incidents ne sont pas tous centraux, l'usage des diaphragmes est nécessaire pour obtenir des images nettes. Leur utilité est double, en premier lieu ils réduisent le faisceau incident, et en second lieu ils affectent à chaque faisceau une portion déterminée des surfaces réfringentes. Ce second avantage est toutefois sans importance si l'on ne considère que des rayons centraux. Néanmoins, l'influence de la délimitation des faisceaux lumineux sur leur marche à travers le système, la clarté de l'image et la profondeur de l'espace objet peut être développée dans la théorie de la reproduction optique par rayons centraux. Il résulte d'ailleurs de ce développement que, si des rayons marginaux participent à la formation de l'image, les résultats ne doivent subir de modification que dans le cas où la formation de l'image est imparfaite à cause de l'aberration de sphéricité.

Cette partie de la reproduction optique a été traitée spécialement par M. Abbe <sup>1</sup>). Nous nous représenterons toujours les diaphragmes

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Voir e. a. Abbe, Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung, Max Schultze's Archiv für mikroskopische Anatomie, Bd. IX, 1872, p. 419 et suiv.

ABBE, Ueber mikrometrische Messung mittelst optischer Bilder; Sitzungsberichte der Jenaischen Gesellschaft, 1878. La théorie des instruments d'optique d'après M. Abbe à été exposée dans l'ouvrage de M. Czapski, Theorie der Optischen Instrumente nach Abbe, 1893. Cet ouvrage a aussi paru dans le "Handbuch der Physik", publié par A. Winkelmann, faisant partie de Bd. II.

comme des ouvertures circulaires, dont le centre se trouve sur l'axe optique. Soit donc P une telle ouverture placée devant le système. Les diverses surfaces réfringentes ou parties du système, comme les lentilles d'un microscope ou d'une lunette, forment une série d'images, aussi bien du diaphragme P que de l'objet. M. Abbe commença par donner à la première série d'images le nom d', Öffnungsbilder", plus tard il leur donna le nom de pupilles 1). Un rayon émis par un point quelconque de l'objet, passant par un point L du diaphragme P, coupe successivement les diverses pupilles en des points conjugués de L. Si L fait partie du bord du diaphragme P, les images de L sont également situées sur les bords des pupilles. Il résulte de là que le faisceau lumineux émis par un point de l'objet est limité, dans son parcours à travers le système, successivement par les diverses pupilles. La première pupille c. à. d. le diaphragme placé devant le système, porte le nom de pupille d'entrée. La dernière, c.à.d. l'image du diaphragme formée par le système entier, s'appelle pupille de sortie. Considérée comme image, cette pupille de sortie peut être réelle ou virtuelle. Si plusieurs diaphragmes sont placés devant le système, c'est celle qui est vue de l'objet sous le plus petit angle qui détermine l'ouverture du faisceau incident. Le système entier forme de ces ouvertures une série d'images dont celle-là délimite le faisceau émergent, et est donc la pupille de sortie, qui est vue de l'image sous le plus petit angle. Les pupilles d'entrée et de sortie sont toujours conjuguées par rapport au système entier. En effet si le diamètre apparent, sous lequel la pupille d'entrée est vue d'un point de l'objet, est 2 D1, l'angle sous lequel la pupille de sortie est vue du point conjugué de l'image est 2  $D_r$ , tel que  $D_r = V_a \cdot D_1$ . Or,  $V_a$  est le même pour tous les points de l'image situés dans un même plan normal à l'axe; et comme nous venons de supposer que de toutes les ouvertures c'est la pupille d'entrée qui est vue sous le plus petit angle  $D_1$ , il résulte de cette relation que la valeur de  $D_r$  est la plus petite pour l'image de la pupille d'entrée. C'est donc bien cette image qui est la pupille de sortie.

Il se peut aussi que le diaphragme soit placé non pas devant le système mais à l'intérieur. Il sépare alors le système en deux parties que nous distinguerons par  $S_1$  et  $S_2$ . La pupille d'entrée est alors l'image du diaphragme formée par  $S_1$ , la pupille de sortie

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Voir Abbe, Beschreibung eines neuen stereoskopischen Oculars nebst allgemeinen Bemerkungen über die Bedingungen mikro-stereoskopischer Beobachtung. Carl's Repertorium für Experimentalphysik, Bd. XVII, 1881.

l'image formée par  $S_2$ . A leur tour les deux pupilles d'entrée et de sortie sont conjuguées par rapport au système  $S_1 + S_2$ . 1)

Dans les microscopes et les lunettes ce sont les bords de la première surface (bords de la première lentille) qui forment les pupilles d'entrée. La pupille de sortie est alors située dans le deuxième plan oculaire, et est limitée par le deuxième anneau oculaire (§ 9).

Les pupilles nous permettent en outre de suivre la marche des rayons lumineux qui participent à la formation de l'image. Chaque point de l'objet émet un faisceau conique de rayons lumineux, dont la directrice est le bord de la pupille d'entrée. De même le bord de la pupille de sortie est la directrice du cône de rayons réfractés ayant pour sommet l'image du point considéré. Comme nous considérons toujours des ouvertures circulaires, les sections normales à l'axe des faisceaux incidents et réfractés sont toutes circulaires. Ces cônes de rayons sont symétriques par rapport aux rayons passant par les centres des pupilles, rayons que l'on pourrait appeler principaux. La marche de ces rayons principaux représente donc la marche de tout le système de rayons.

Les divers faisceaux coniques émergents, provenant chacun d'un point de l'objet, se coupent mutuellement dans la pupille de sortie. Cette pupille est la plus petite section du système total de rayons émergents. Pour voir une portion aussi grande que possible de l'image, il faudra donc faire coïncider la pupille de l'oeil — ou plus exactement l'image de cette pupille formée par la cornée et l'humeur aqueuse — avec la pupille de sortie. Dans ce cas la grandeur du champ reste la même, que la pupille de l'oeil soit plus petite ou plus grande que la pupille de sortie. Dans le premier cas l'éclairement de l'image est seul diminué, puisque de tous les faisceaux coniques il ne penêtre qu'une même portion dans l'oeil.

Pour rendre cet exposé plus complet encore, nous allons chercher l'influence des ouvertures des diaphragmes sur l'étendue du champ visuel. Si en dehors de la pupille d'entrée, il y a encore un autre diaphragme, ce second diaphragme réduit le champ visuel. Menons en effet par la pensée deux cônes tangents à ces deux ouvertures, l'un intérieurement, l'autre extérieurement. D'un

<sup>&#</sup>x27;) Bien que cette partie de la reproduction optique aît été developpée complètement pour la première fois par Abbe, il va de soi que d'autres auteurs ont déjà donné des considérations analogues avant lui. Voyez p. ex. la façon dont Helmholtz (Physiologische Optïk, 1° Aufl., p. 199 et suiv., 2° Aufl., p. 126 et suiv.) détermine le cercle de diffusion sur la rétine. On en trouverait sans doute d'autres exemples encore.

point de l'objet situé en dehors du cône tangent intérieurement aucun rayon ne participera à la formation de l'image, puisque ces rayons sont arrêtés par le second diaphragme avant d'atteindre le système optique. Les points situés dans le cône tangent extérieurement donnent les images les mieux éclairées, puisque l'écran n'arrête aucun rayon allant vers la pupille d'entrée. Du centre de la pupille d'entrée menons un cône tangent à l'ouverture de l'écran; ce cône découpe un cercle dans le plan de l'objet. Pour tous les points du cercle la moitié des rayons allant vers la pupille d'entrée sont interceptés par l'écran. On peut ainsi distinguer dans l'objet trois parties: l'une reproduite avec une intensité lumineuse maxima, une autre où l'éclairement diminue jusqu'à la moitié de l'intensité maxima, une troisième où cette intensité diminue davantage jusqu'à devenir nulle 1). S'il y a plusieurs diaphragmes, cette ouverture là détermine le champ visuel qui est vue du centre de la pupille d'entrée sous le plus petit angle. Afin que tous les points de l'objet forment des images également claires, il faut que l'écran déterminant le champ visuel soit situé dans le plan de l'objet. Tel est le cas pour les lunettes astronomiques où l'on place le diaphragme dans le plan de l'image formée par l'objectif.

Comme mesure de la grandeur du champ on peut donner la divergence du rayon principal mené par le bord de l'ouverture déterminant le champ visuel. Le champ contient ainsi les points de l'objet dont la clarté est au moins la moitié de la clarté maxima. A cet angle correspond dans l'espace de l'image, la divergence du rayon principal réfracté, passant par le milieu de la pupille de sortie, c. à. d. l'angle embrassé <sup>2</sup>).

Dans une loupe c'est la pupille de l'oeil, en général plus petite que l'ouverture de la lentille, qui fonctionne comme pupille de sortie, et l'ouverture de la lentille, qui coïncide avec sa propre image, est l'ouverture de l'écran qui détermine à la fois le champ visuel et l'angle embrassé. De l'espace de l'image on observe la portion comprise dans les cônes tangents à ces deux ouvertures. On peut encore dire que l'oeil observe l'espace image à travers la lentille comme deuxième ouverture. Si la pupille de l'oeil peut être amenée dans le plan de la pupille de sortie de l'instrument optique, la pupille de l'oeil est sans influence sur la grandeur du champ, qui dans ce cas est

<sup>&#</sup>x27;) M. Violle désigne les trois parties squs les noms de champ de pleine lumière, champ de visibilité et champ extrème. Cours de physique, T II p. 614, 635.

<sup>2)</sup> Wallon, Traité élémentaire de l'objectif photographique, p. 151; Choix et usage des objectifs photographiques, p. 96.

déterminée par les ouvertures des diaphragmes du système optique. Quant à l'influence de la pupille de l'oeil sur l'éclairement, nous venons de la traiter sommairement.

§ 17. Grossissement. — La définition du grossissement peut être donnée de plusieurs manières. En premier lieu on peut entendre par là le rapport entre les dimensions conjuguées de l'image et de l'objet. Cette définition s'applique au cas où le système optique forme une image réelle. Le grossissement ainsi défini est representé par V. D'après le § 9,  $V = p \xi_2$ .

Si le système optique forme des images virtuelles, on peut entendre par grossissement le rapport des dimensions correspondantes des images rétiniennes de l'objet et de son image formée par le système optique. Plus grande en effet l'image rétinienne, plus nombreux aussi les détails que l'oeil peut distinguer dans l'objet. Il est toutefois nécessaire de déterminer alors à quelles distances l'objet et l'image doivent être placés devant l'oeil. Si on les place à la même distance nous verrons que l'on retrouve le grossissement V. Dans le troisième chapitre nous ferons voir que la grandeur de l'image rétinienne d'une dimension de l'objet est proportionnelle à la différence entre les divergences des rayons principaux, émis par les deux extrémités de cette dimension et pénétrant dans l'oeil. Ces ravons principaux passent par le centre de la pupille de l'oeil, ou plus exactement par le centre de l'image qu'en forment la cornée et l'humeur aqueuse. Soit A la distance à laquelle l'objet et son image sont placés en avant de l'oeil; nous choisissons une distance telle que les images rétiniennes soient nettes. Si y<sub>2</sub> et y<sub>1</sub> sont des dimensions conjuguées de l'image et de l'objet, on a pour

grossissement, tel qu'il vient d'être défini  $\frac{y_2}{A}$ :  $\frac{y_1}{A} = \frac{y_2}{y_1} = V$ .

Le grossissement  $V=p\,\xi_2$  dépend de la constante optique p et de la distance  $\xi_2$  de l'image au deuxième foyer principal du système optique. L'observateur fera toujours coïncider le centre de la pupille de l'oeil avec celui de la pupille de sortie, afin d'observer une portion aussi grande que possible du champ, et de recevoir dans l'oeil autant que possible tous les rayons qui concourent à la formation de l'image. Si l'on obtient la netteté de l'image en règlant la distance de l'objet au système optique, comme pour une loupe ou un microscope, la distance de la pupille de sortie aux deux foyers principaux reste la même. Si pour deux observateurs l'image n'est également nette que si l'objet est placé à des distances différentes de l'oeil,  $\xi_2$ , donc aussi le grossissement n'auront pas la même valeur pour les deux observateurs, La dis-

tance, à laquelle la vision est nette, est moindre pour un oeil myope que pour un oeil emmétrope. 1)

Si la distance de l'objet devient infiniment grande, il n'est pas possible de déterminer les dimensions de l'objet, mais bien les angles sous lesquels ces dimensions s'observent. Ces angles sont les différences de divergence des rayons principaux menés par les extrémités des dimensions. On peut maintenant déterminer le grossisement comme rapport des angles sous lesquels on voit deux dimensions correspondantes de l'objet et de l'image, puisque les dimensions des images rétiniennes sont proportionelles à ces angles. En considérant l'image, l'oeil est placé dans la pupille de sortie du système optique. Dans les observations à l'oeil nu, l'oeil peut occuper une situation quelconque. Plaçons donc l'oeil dans la pupille d'entrée du système optique. Le rapport des angles sous lesquels s'observent deux dimensions conjuguées de l'objet et de l'image est égal au rapport des divergences de deux rayons principaux menés des extrémités de la dimension 2). Ce rapport des divergences est le grossissement angulaire dans le plan de la pupille de sortie (§ 10). Si la pupille d'entrée coïncide avec la première lentille, la pupille de sortie est située dans le deuxième plan oculaire, de sorte que le grossissement angulaire prend la valeur qu'il a au deuxième point oculaire, soit c (§ 3). Si les milieux extrêmes sont identiques, le grossissement angulaire est l'inverse du grossissement linéaire (§ 10). Pour une distance infiniment grande de l'objet, et  $n_{a,1}=1$ , la pupille d'entrée coïncidant avec la première surface réfringante du système optique, le grossissement tel que nous venons de la définir, est l'inverse du grossissement linéaire dans le deuxième plan oculaire. Cette propriété a été trouvée par Lagrange 3). On voit donc qu'il est possible de déterminer la valeur de la constante c, pour tout système où  $n_{a,4} = 1$  en mesurant les diamètres du deuxième anneau oculaire et de la première leutille.

Pour des systèmes télescopiques les grossissements angulaire et linéaire sont constants. On retrouve ainsi la méthode, déjà donnée précédemment (§ 15), pour déterminer le grossissement, consistant à placer devant le système une ouverture remplissant le rôle de pupille d'entrée pour des rayons incidents parallèles, et à déter-

<sup>1)</sup> Le grossissement ne change pas si l'observateur ne déplace que l'oeil. Toutefois ce déplacement ne peut se faire que dans des limites très étroites, sans quoi le champ deviendrait trop peu étendu.

<sup>2)</sup> Pour la signification de la divergence de deux rayons, voir § 13.

<sup>3)</sup> Lagrange, Mémoires de l'Academie de Berlin, 1803. Voir Bosscha, loc. cit. p. 97. Note.

miner le rapport des diamètres des pupilles de sortie et d'entrée. § 18. Puissance d'un système optique. Dans la théorie des systèmes optiques, on introduit encore une grandeur à laquelle on donne le nom de puissance et qui est définie par l'angle sous lequel on voit l'unité de longueur 1). Cet angle est intimement lié au pouvoir séparateur, déterminé par la finesse des détails que le système optique permet de reconnaître dans l'objet. Nous représenterons la puissance par V.

La puissance est indépendante du pouvoir focal (§ 3) de l'oeil de l'observateur, si la pupille de sortie contient le deuxième foyer principal du système optique. Or nous supposons que le centre de l'oeil coïncide avec le centre de la pupille de sortie. Dans le cas d'une loupe la pupille de l'oeil est la pupille de sortie. Si donc on place l'oeil au deuxième foyer principal de la loupe, la condition est remplie. Dans le cas d'un microscope le bord de la première lentille de l'objectif est la pupille d'entrée. Comme dans un microscope la distance optique (§ 12) de l'objectif et de l'oculaire est en général assez grande par rapport aux distances focales principales, la pupille de sortie coïncidera à peu près avec le deuxième plan focal principal du système. Pour des raisons semblables tel est aussi le cas dans une lunette, où l'objectif coïncide avec la pupille d'entrée. Dans ce cas V = p. Les rayons principaux des faisceaux émergents passent par le deuxième fover principal, de sorte que les rayons principaux des faisceaux incidents sont parallèles à l'axe. D'après la signification de la constante optique p, la divergence du rayon principal émergent est p fois plus grande que l'amplitude du rayon incident. La différence des amplitudes des rayons principaux émanés des extrémités de l'unité de longueur de l'objet est égale à l'unité. Cette unité de longueur est donc vue sous l'angle p. La puissance V est donc dans ce cas déterminée uniquement par la constante optique p.

La valeur de la puissance, applicable à tous les cas, peut-être immédiatement déduite de sa définition. Soient  $y_1$  une dimension de l'objet, et  $y_2$  la dimension correspondante de l'image; A la distance de l'image à la pupille de sortie, donc à l'oeil. D'après

la définition 
$$V = \frac{y_2}{A}: y_1 = \frac{y_2}{y_1}: A = \frac{V}{A}$$
. Si nous représentons

<sup>1)</sup> Cette grandeur a été introduite par Verdet et par Abbe. Voir p. ex. Verdet, Conférences de physique, T. II, p. 945, 946. Abbe, Note on the proper definition and the amplifying power of a lens or lenssystem, Journal of the Royal microscopical Society, Ser. II, Vol. IV, 1884.

par  $\xi_2$  et  $\xi_2'$  les distances de l'image et de la pupille de sortie au deuxième foyer principal,  $A=\xi_2-\xi_2'$ . Comme  $V=p\,\xi_2$  on a  $V=p\,\frac{\xi_2}{\xi_2-\xi_2'}$ . Dans beaucoup de cas, comme une lunette ou un microscope, la pupille de sortie, donc aussi l'oeil, est placée très près du deuxième foyer principal, de sorte que  $\xi_2$  peut être considéré comme la distance de l'image à l'oeil, c. à. d. la distance à laquelle l'oeil est adapté. Cette distance est très grande par rapport à  $\xi_2'$ , de sorte qu'on a approximativement  $V=p\,\Big(\frac{1+\xi_2'}{\xi_2}\Big)$ , et même à un degré suffisant d'exactitude V=p. Le terme  $p\,\frac{\xi_2'}{\xi_2}$  peut donc être considéré comme un terme de correction. Pour une lentille infiniment mince  $p=-\frac{1}{f}$  et la correction est  $-\frac{1}{f}\,\frac{\xi_2'}{\xi_2}$ , où l'on peut prendre pour  $\xi_2$  la distance pour laquelle l'oeil est accommodé. Comme pour une lentille infiniment mince unique (loupe), la pupille de l'oeil fonctionne comme pupille de sortie,  $\xi_2'$  est la distance de l'oeil au deuxième foyer principal.

Si l'objet est placé à une distance infiniment grande, tous les rayons principaux sont bien parallèles à l'axe, mais on n'a pas, comme nous l'avons trouvé antérieurement pour une telle marche des rayons principaux, V = p. Nous avions supposé en effet que l'ocil fût placé au deuxième foyer principal, et tel n'est pas le cas ici,

puisque l'image occupe cette place. De l'expression  $V = \frac{p}{1 - \frac{\xi_2}{\xi_2}}$ 

il suit que pour une distance infiniment grande de l'objet V = 0, puisque  $\xi_2 = 0$ .  $\xi'_2$  ne peut pas être nul, puisque l'oeil est placé dans la pupille de sortie et que cette dernière ne peut pas coïncider avec le deuxième plan focal principal, où se forme l'image.

§ 19. Eclairement de l'image. L'objet, considéré comme lumineux, émet des rayons dans toutes les directions. Parmi tous ces rayons, ceux-là seuls qui traversent la pupille d'entrée, contribuent à la formation de l'image. Un point quelconque de l'image n'émet de rayons que dans un cône ayant la pupille de sortie pour directrice. On peut donc considérer l'image aussi comme un objet lumineux, avec cette restriction toutefois que l'émission de lumière se borne à des directions déterminées comprises dans le cône indiqué. Donnons à la quantité totale de rayons qu'un élément de l'objet lumineux émet dans un cône d'ouverture déterminée, d'ail-

leurs arbitraire, le nom de flux lumineux <sup>1</sup>). Tous les rayons émis par l'élément considéré de l'objet sont répandus sur l'élément conjugué de l'image, en supposant qu'il n'y ait pas d'absorption dans les milieux et qu'on néglige la lumière réfléchie. Même en admettant d'autres rayons que des rayons centraux, ces considérations sont encore applicables si les aberrations par lesquelles tous les rayons émis par un même point lumineux ne se réunissent plus en un même point, peuvent être corrigées. En nous servant du terme flux lumineux nous pouvons donc dire que le flux lumineux, émis par un élément de l'objet à travers la pupille d'entrée, est égal au flux lumineux que l'élément conjugué de l'image émet à travers la pupille de sortie.

L'éclat d'une surface lumineuse est déterminée par  $e=\frac{\phi}{\omega}$ ,  $\phi$  étant le flux lumineux émis normalement par l'unité de surface de l'objet lumineux dans un cône d'ouverture  $\omega$ . Comme la production des images est limitée à des rayons centraux, les ouvertures des cônes de rayons que nous avons à considérer sont si petites, que tous les rayons peuvent être considérés comme normaux aux éléments des surfaces qui émettent et reçoivent la lumière. Dans ce cas l'expression de  $\phi$  ne contient pas d'autres grandeurs géométriques que  $\omega$ , e est le facteur physique dans l'expression du flux lumineux.

Représentons par  $\zeta_1$  la distance de l'objet à la pupille d'entrée, et par  $\zeta_2$  la distance de l'image à la pupille de sortie ; par  $e_1$  l'éclat de l'objet, par  $e_2$  l'éclat de l'image. Le flux lumineux émis par un élément circulaire  $O_1$  de l'objet à travers un élément quelconque  $S_1$  de la pupille d'entrée est  $e_1$   $O_1$   $\frac{S_1}{\zeta_1^2}$ . L'élément correspondant  $O_2$  de l'image émet par l'élément conjugué  $S_2$  de la pupille de sortie le flux  $e_2$   $O_2$   $\frac{S_2}{\zeta_2^2}$ . Et comme ces deux flux lumineux sont égaux, on a  $e_1$   $O_1$   $\frac{S_1}{\zeta_1^2} = e_2$   $O_2$   $\frac{S_2}{\zeta_2^2}$ , ou bien  $e_2 = e_1$   $\frac{S_1}{S_2}$   $\frac{O_1 : \zeta_1^2}{O_2 : \zeta_2^2} \cdot \frac{O_1}{\zeta_1^2}$  est l'ouverture du cône ayant le centre de la pupille d'entrée pour sommet et l'élément  $O_1$  pour base. Cette ouverture est proportionelle au carré de l'angle au sommet du cône. Cet angle au sommet, formé par deux rayons situés dans un même plan passant par l'axe est égal à la différence des divergences de ces deux rayons.

<sup>&#</sup>x27;) Le flux lumineux est constant le long d'un faisceau se propageant dans un milieu non absorbant. Il peut être défini comme l'energie ondulatoire, transmise par une section quelconque du faisceau par unité de temps.

 $O_2: \zeta_2^{\ 2}$  a une signification semblable, de sorte que  $\frac{O_2: \zeta_2^{\ 2}}{O_1: \zeta_1^{\ 2}}$  est le carré du grossissement angulaire au centre de la pupille de sortie. De même  $\frac{S_2}{S_1}$  est le carré du grossissement linéaire au même point. Comme d'après § 10, le produit de ces grossissements est égal à  $n_{a4}$ , on a  $e_1 = e_2 \times n_{a4}^2$ . Si  $n_{a4} = 1$ , on a  $e_1 = e_2$ , c. à. d. que les éléments correspondants de l'objet et de l'image ont le même éclat  $^2$ ).

La relation que nous venons de trouver entre les éclats de l'objet et de l'image, subsiste encore si la production des images ne se fait pas seulement par des rayons centraux <sup>3</sup>). Elle sert de base à la détermination des relations entre l'intensité de points lumineux et la clarté des objets lumineux, qu'on observe avec ou sans instrument d'optique, et à la détermination de l'éclairement de l'espace image. Ces déductions ne subissent aucune modification par la façon dont nous avons développé la production des images par rayons centraux. Il suffira donc de renvoyer à des mémoires connus <sup>4</sup>).

§ 20. Profondeur du champ. Dans un plan déterminé de l'espace image, que nous nous figurons normal à l'axe, et que nous appellerons plan de l'image, un système optique ne forme une image nette que d'un seul plan de l'espace objet, également normal à l'axe. Ce dernier plan nous l'appellerons plan de visée. Les points placés en avant ou en arrière du plan de visée émettent des faisceaux lumineux qui, après réfraction, sont coupés par le plan de l'image, non en un point, mais suivant un cercle que nous appellerons cercle de diffusion. Ces cercles forment une image diffuse des parties de l'espace objet, situées de part et d'autre du plan de visée; à moins que leur diamètre ne soit moindre que la plus petite distance de deux points que l'oeil peut encore distinguer l'un de l'autre. Jusqu'ici on a admis avec Helmholtz que l'angle sous lequel on observe deux pareils points est d'environ 1'; de nouvelles observations sem-

<sup>&#</sup>x27;) Ce théorème a été démontré pour la première fois par Kirchhoff pour toute espèce de radiations.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Voir aussi Violle, Cours de physique, II, 602.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Kirchhoff, Ueber den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme, Monatsber. der Akad. der Wiss., Berlin, 1859. CLAUSIUS, Pogg. Ann., Bd. 21, 1864; Mechanische Wärmetheorie, 2° Aufl., I, p. 314. Helmholtz, Die theoretische Grenze für die Leistungsfähigheit der Mikroskope; Pogg. Ann., Jubelband, 1874. Abbe. Ueber die Bestimmung der Lichtstärke optischer Instrumente. Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft, Bd. VI, 1871.

<sup>&</sup>quot;) Abbe, loc. cit.; Helmholtz, loc. cit.; Mascart, Traité d'optique, Tome I, p. 122, 131; Violle, l'oc. cit., Chap. V (II).

blent toutefois prouver que cet angle est égal à  $\frac{1}{2}$  à  $\frac{1}{6}$ ' environ 1). Si la valeur angulaire du diamètre de ce cercle de diffusion reste inférieure à cette quantité, que nous représenterons par  $\varepsilon$ , la vision sera encore distincte. On observe donc encore nettement des portions de l'espace objet situées de part et d'autre du plan de visée.

Afin de déterminer cette partie de l'espace objet, c. à. d. la profondeur du champ, nous allons calculer le diamètre du cercle de diffusion pour un point L situé à une distance b du plan de visée. Soit  $\zeta_1$  la distance du plan de visée à la pupille d'entrée, et d le diamètre de cette pupille. Remarquons en premier lieu que le cercle de diffusion doit être l'image nette dans le plan de l'image d'un élément conjugué du plan de visée. Cet élément peut être trouvé directement. Le cercle de diffusion est l'intersection du plan de l'image avec le faisceau conique émergent. Du faisceau incident correspondant L est le sommet et la pupille d'entrée la directrice. Des plans conjugués, comme le plan de l'image et le plan de visée coupent ces cônes suivant des éléments correspondants. Le cercle de diffusion dans le plan de l'image est donc conjugué du cercle suivant lequel le plan de visée coupe le faisceau émanant de L. Le diamètre de ce cercle, dans le plan de visée est  $\frac{b d}{\zeta_1 + b}$ . Si V est le grossissement linéaire dans le

plan de l'image, le diamètre du cercle de diffusion est  $\frac{b\,d}{\zeta_1+b}\,V$ . Soit  $\zeta_2$  la distance du plan de l'image à la pupille de sortie, où l'on suppose que l'oeil soit placé; le diamètre du cercle de diffusion s'observe sous un angle  $\frac{b\,d}{\zeta_1+b}\,\frac{V}{\zeta_2}$ . Il suit de là que la plus grande distance au plan de visée des points, encore nettement observables, placés en avant de ce plan, est déterminée par  $\frac{b\,d}{\zeta_1+b}\,\frac{V}{\zeta_2}=\varepsilon$ , soit  $b=\frac{\varepsilon\,\zeta_1\,\zeta_2}{d\,V-\varepsilon\,\zeta_2}$ . La distance correspondante pour des points placés en arrière du plan de visée s'obtient en remplaçant  $\zeta_1+b$  par  $\zeta_1-b$ . Représentons cette distance là par b', on a:  $b'=\frac{\varepsilon\,\zeta_1\,\zeta_2}{d\,V+\varepsilon\,\zeta_2}$ .

Comme  $\zeta_2$  est la distance à laquelle l'oeil vise,  $\varepsilon \zeta_2$  est la distance de deux points que l'oeil peut encore distinguer. En général cette distance sera très petite par rapport à dV, c. à. d. au pro-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Pulfrich, Physikalische Zeitschrift I, p. 98. Voir aussi Mascart, Traité d'optique, I, p. 130.

duit du diamètre de la pupille d'entrée du système optique et du grossissement linéaire. On a donc d'une façon très approchée  $b=b'=\frac{\varepsilon \zeta_1 \zeta_2}{d V}$ , de sorte que la profondeur du champ est

 $2b = \frac{2\varepsilon \zeta_1 \zeta_2}{d V}$ . Cette expression peut être encore tant soit peu mo-

difiée. Soit  $\alpha$  l'angle sous lequel on voit la pupille d'entrée du plan de visée; c'est donc l'ouverture des faisceaux incidents, et  $d = \zeta_1 \alpha$ , puisque pour des rayons centraux tous les angles sont

très petits. La profondeur du champ devient ainsi  $2b = \frac{2\varepsilon}{\alpha} \frac{\zeta_2}{I}$ .

Cette expression est parfois appelée profondeur focale ou profondeur de visée. Si l'image formée par le système optique n'est pas recueilli sur un écran, mais est observée à l'oeil nu, la profondeur du champ est encore augmentée par la faculté d'accommodation de l'oeil. Par suite de cette accommodation, il n'est pas seulement possible d'observer nettement ce qui est reproduit dans le plan de l'image, mais encore tout ce qui est placé de part et d'autre de ce plan entre certaines limites. Cette partie là encore de l'espace image est conjuguée d'une portion de l'espace objet. La profondeur totale du champ est la somme des profondeurs focale et d'accommodation, en les supposant toutes les deux petites. La profondeur d'accommodation peut être déterminée de la façon suivante.

Pour caractériser la faculté d'accommodation de l'oeil on distingue un "punctum renotum" et un "punctum proximum". Le premier point est conjugué de la rétine par rapport au système optique formé par l'oeil en repos, c. à. d. en l'absence de toute accommodation. Le deuxième point est conjugué de la rétine pour un oeil au maximum d'accommodation, Représentons par

R et P les distances de ces deux points à l'oeil,  $A = \frac{1}{P} - \frac{1}{R}$ 

est l'amplitude d'accommodation. A est ainsi exprimé en fonction du pouvoir focal d'une lentille, qui, placée devant l'oeil, produirait tout l'effet optique qu'il soit possible d'obtenir à l'aide de l'accommo-

dation. On a donc  $A = \frac{R - P}{RP^{\top}}$ . Pour déterminer la profondeur d'accommodation il faut maintenant chercher quelle distance dans l'espace objet est conjuguée de R - P dans l'espace image. Or cette distance est (R - P):  $V_{ax}$ ; ou bien encore, comme

 $\overline{V}_{ax} = -\frac{V_1 V_2}{n_{a,1}}$  (§ 10), où  $V_1$  et  $V_2$  sont les grossissements

linéaires dans les plans de l'espace image, menés aux tances P et R normalement à l'axe du système optique, (R-P):  $-\frac{V_1 V_2}{n_{a.1}} = -APR \frac{n_{a.1}}{V_1 V_2}$ . Le signe négatif veut dire que les points correspondants des espaces objet et image se succèdent dans le même ordre (§ 10). L'expression ainsi obtenue donne la largeur de la zône que la faculté d'accommodation ajoute à la profondeur focale, partie d'un côté, partie de l'autre du foyer. Nous modifierons encore quelque peu l'expression. Nous avons représenté par  $\zeta_2$  la distance pour laquelle l'oeil est adapté,  $\zeta_2$  sera donc une moyenne entre R et P. On pourra donc écrire à un degré suffisant d'exactitude  $PR = \zeta_2^2$ . Pour la même raison on peut remplacer V<sub>1</sub> V<sub>2</sub> par V<sup>2</sup>, V étant le grossissement dans le plan de l'image que l'oeil, s'accommodant pour la distance ζ<sub>2</sub>, observe nettement. Nous obtenons ainsi pour profondeur d'accommodation 2  $A n_{a.4} \frac{{\zeta_2}^2}{V^2}$ , et pour profondeur totale  $\frac{2\varepsilon \zeta_2}{\alpha V} + 2 A n_{a.4} \frac{{\zeta_2}^2}{V^2}$ . Comme  $\frac{I}{\zeta_0}$  est l'angle sous lequel on voit l'unité de longueur de de l'objet,  $\frac{V}{\zeta_2} = V$ , et l'on peut écrire l'expression de la profondeur totale sous la forme  $\frac{2 \varepsilon}{\alpha V} + 2 A n_{a.1} \frac{1}{V^2}$ .

Evaluons maintenant la profondeur focale dans une couple de cas; d'abord pour des observations à l'oeil nu ¹). Dans ce cas la pupille de l'oeil est la pupille d'entrée, et le plan de l'image coïncide avec le plan de visée. L'oeil, que nous supposions placé à une distance  $\zeta_2$  du plan de l'image, est maintenant placé à la même distance du plan de visée. Des points placés de part et d'autre du plan de visée s'observent encore nettement si la section du faisceau incident, déterminé dans ce cas par la pupille de l'oeil, coupe le plan de visée suivant un cercle, dont le diamètre est plus petit que  $\varepsilon \zeta_2$ . On pourra donc appliquer l'expression trouvée, si l'on pose V=1. La profondeur de part et d'autre du plan de visée est  $b=\frac{\varepsilon \zeta_1 \zeta_2}{d + \varepsilon \zeta_2}$ ; d est maintenant le diamètre de la pupille de l'oeil. Cette expression peut d'ailleurs être déduite directement de la manière indiquée précèdemment. Supposons  $\varepsilon=1'$ , et que l'oeil vise à une distance de 350 mm., et soit d=4 mm.; alors

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Voir Czapski, Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1892, Bd. VII, p. 185.

 $b = \frac{350 \times 0,000291 \times 350}{4 \mp 0,000291 \times 350} = \begin{cases} 9.1 \text{ mm.} \\ 8.7 \text{ ,} \end{cases}$  de sorte que la profondeur focale est 17.8 mM

Comme deuxième cas nous considérons celui où l'on se sert d'un oculaire à grossissement V pour examiner l'image formée par le système optique. Nous avons trouvé plus haut pour profondeur focale  $\frac{2 \varepsilon \zeta_2}{\alpha V}$ . Soient V = 5,  $\zeta_2 = 350$  mM. L'ouverture des cônes lumineux sortant de l'oculaire est  $\frac{4}{350}$ , s'ils remplissent toute la

pupille de l'oeil; celle des cônes incidents  $\frac{4}{350} \times 5$ , puisque le grossissement angulaire est l'inverse du grossissement linéaire, dans

le cas où les milieux extrêmes de l'oculaire sont identiques. On a ainsi  $\frac{2 \varepsilon \zeta_2}{\alpha V} = \frac{2 \times 0.000291 \times 350}{\frac{4}{350} \times 5 \times 5} = 0.7 \text{ mm.}$  Si les faisceaux qui

sortent de l'oculaire ne remplissent pas complètement l'ocil, la valeur de  $\alpha$  est plus petite et la profondeur est plus grande.

Si le plan de visée est placé à une distance infiniment grande,  $\alpha = 0$  et V = 0, de sorte que la profondeur focale est infiniment grande. Cela veut dire que la région nettement observée de l'espace objet s'étend jusqu'à une distance finie du système optique. Nous obtenons une détermination plus exacte de cette région en cherchant le point lumineux pour lequel le cercle de diffusion est égal à  $\varepsilon \zeta_2$ . Ici encore la portion nettement observée de l'espace objet se compose de deux portions, situées de part et d'autre du plan de visée. Laissons le point lumineux se déplacer du plan de visée vers la pupille d'entrée, tout en restant devant le système optique. Comme le plan de visée est situé à l'infini, le plan de l'image passe par le deuxième foyer principal. La pupille de sortie doit donc être située en arrière de ce plan, pour que l'oeil de l'observateur y puisse être placé. La pupille d'entrée est donc située en avant du premier foyer principal, Soient  $\xi_1$  et  $\xi_1'$  les distances du point lumineux et de la pupille d'entrée au premier foyer principal,  $\xi_2$  et  $\xi_2$  les distances du plan de l'image et de la pupille de sortie au deuxième foyer principal. Dans le cas considéré  $\xi_1 > \xi_1'$  et  $\xi_2 < \xi_2'$ . Les rayons émis par le point lumineux forment après réfraction un cône ayant pour sommet l'image correspondante, et la pupille de sortie comme directrice. Ce cône coupe le plan de l'image, conjugué du plan de visée, suivant un

cercle dont le diamètre est égal à  $dV \frac{\xi_2}{\xi_2' - \xi_2}$ . L'image du point lumineux est encore nette, si  $dV \frac{\xi_2}{\xi_2' - \xi_2} \le \varepsilon \zeta_2$ . Comme  $\xi_1 \xi_2 = \xi_1' \xi_2'$  on a  $\frac{\xi_2}{\xi_2' - \xi_2} = \frac{\xi_1'}{\xi_1 - \xi_1'}$ .

De plus V est le grossissement dans le plan de la pupille de sortie, donc  $V = \frac{n_{a.4}}{p\xi_1'}$ . De sorte que pour  $n_{a.4} = 1$ , la condition trouvée devient  $\xi_1 \geq \xi_1' + \frac{d}{\varepsilon p \xi_2}$ . La partie de l'espace objet, placée devant le plan de viseé, et encore nettement observée, s'étend donc jusqu'à une distance  $\frac{d}{\varepsilon p \xi_2}$  de la pupille d'entrée.

Si le point lumineux se déplace vers l'autre côté du plan de visée, cela veut dire qu'il devient virtuel, et que les rayons incidents deviennent convergents. Le point lumineux virtuel se déplace ainsi d'un plan à l'infini en arrière du système vers la pupille d'entrée. Dans ce cas  $\xi_1 < \xi_1'$  et  $\xi_2 < 0$  de sorte que le diamètre du cercle de diffusion est égal, en valeur absolue, à  $dV = \frac{\xi_2}{-\xi_2' + \xi_2} = \frac{d}{p} \frac{1}{\xi_1' - \xi_1}$ . Dans ce cas la condition cherchée est donc  $\frac{d}{p} \frac{1}{\xi_1' - \xi_1} \le \varepsilon \, \xi_2$ , ou bien  $\xi_1 = \xi_1' - \frac{d}{\varepsilon p \, \xi_2}$ . Elle exprime que la portion nettement observée de l'espace objet, située derrière le plan de visée, s'étend depuis l'infini jusqu'à une distance  $\frac{d}{\varepsilon p \, \xi_2}$  de la pupille d'entrée.

Les expressions trouvées pour les profondeurs focale et d'accommodation nous apprennent que, si la valeur de  $\alpha$  reste constante, c. à. d. l'angle sous lequel on voit la pupille d'entrée d'un point du plan de visée, la profondeur focale diminue proportionnellement à la puissance, donc aussi au grossissement, tandis que la profondeur d'accommodation diminue proportionnellement aux carrés de ces grandeurs. Dans les cas où le grossissement est considérable la faculté d'accommodation contribuera donc peu à la profondeur du champ. C'est ce qu'on reconnaît d'ailleurs plus clairement encore, si l'on calcule le rapport de la profondeur de l'espace objet à la largeur observée. Si du centre de la pupille de sortie on observe sous l'angle  $\beta$  le rayon du champ visuel dans l'espace de l'image, le diamètre de ce champ est  $2\beta \zeta_2$ , et la dimension conjuguée

dans l'espace de l'objet est  $\frac{2 \beta \zeta_2}{V} = \frac{2 \beta}{V}$ . Le rapport de la profondeur à la largeur de l'espace objet accessible à l'observation, est égal, si l'on considère la profondeur focale, à  $\frac{2 \varepsilon}{\alpha V} : \frac{2 \beta}{V} = \frac{\varepsilon}{\alpha \beta}$ c. à. d. constante pour des valeurs données de a et \( \beta \). Si l'on considère la profondeur d'accommodation, ce rapport est égal à  $2 A n_{a,1} \frac{1}{V^2}$ :  $\frac{2 \beta}{V} = \frac{A n_{a,1}}{\beta} \frac{1}{V}$ , c. à. d. dans la même hypothèse que pour la profondeur focale, inversement proportionnelle à la puissance, donc aussi au grossissement. Pour de petites valeurs de  $\nabla$ , l'expression  $\frac{A n_{aA}}{B} \frac{1}{\nabla}$  sera bien plus grande que  $\frac{\varepsilon}{a B}$ , mais si  $\nabla$ est considérable, la faculté d'accommodation contribuera encore à peine à la profondeur, qui sera presque entièrement déterminée par la valeur constante de la pronfondeur focale. A cause de la forte diminution de la profondeur, tout sytème optique dont on augmente le grossissement, se rapproche d'un "microtome optique" 1), qui ne permet de voir que des sections planes de l'objet. Avec un système optique quelconque il est possible d'obtenir des effets stéréoscopiques, si l'on a soin de recevoir dans chaque oeil les rayons situés d'un côté seulement d'un plan mené par l'axe du faisceau lumineux. C'est ce qu'on réalise dans un microscope binoculaire, et dans le microscope à oculaire stéréoscopique d'Abbe. D'après ce que l'on vient de voir ces effets stéréoscopiques ne sont de quelque importance que si le grossissement est faible 2).

§ 21. Influence de la position des pupilles sur les mesures faites à l'aide d'images optiques. Dans divers cas on se sert d'instruments d'optique pour déduire des dimensions de l'image les dimensions apparentes ou linéaires de l'objet : c'est ce que l'on fait par exemple dans les microscopes micrométriques et les lunettes munies

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Abbe, Beschreibung eines neuen stereoscopischen Oculars nebst allgemeinen Bemerkungen über die Bedingungen mikroskopischer Beobachtung, Carl's Repert. f. Exp. Physik, Bd. XVII, 1881, p. 224. Verdet, Conférences de physique, T. II, p. 947.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Voir Abbe, loc. cit.. Voir aussi Zeitschr. für Mikroskopie, II, 1880, p. 207, et Journal Royal Microscopical Society, Ser. II, Vol. 1, 1881, p. 203. Voir encore Bosscha, Les équations des nouvelles copies du Mètre des Archives, Arch. Néerl., T. XXV, p. 198 et suiv.

d'un micromètre à fils. Pour ces mesures il est nécessaire de connaître le facteur de réduction, c. à. d. le rapport des dimensions correspondantes de l'objet et de l'image; or ce rapport peut être déduit des propriétés du système optique. Ce facteur de réduction peut donc varier par un changement dans les constantes optiques du système, changements qui peuvent provenir par exemple d'une variation de température. Un autre changement possible du facteur du réduction a été signalé par Abbe; ce changement dépend à un haut degré de la délimitation du faisceau reproducteur, c. à. d. de la position des pupilles <sup>1</sup>).

Pour le bien faire voir, nous remarquerons que malgré tout le soin que nous mettons à faire coïncider le plan dans lequel s'effectuent les mesures avec le plan de l'image, la coïncidence absolue n'est en général pas atteinte. D'ailleurs, en supposant même que cette coïncidence ait été momentanément obtenue, des changements dans les situations relatives de l'objet et du système optique, des influences de température ou des variations dans l'accommodation de l'oeil, pourront la rendre de nouveau imparfaite. Donnons au plan, sur lequel l'oculaire du microscope micrométrique est pointé, le nom de plan de mesure. En général ce plan est déterminé par des fils d'araignée ou d'une autre façon; et si tel n'est pas le cas il a néanmoins une position déterminée par la distance, pour laquelle l'oeil s'est accommodé. Le plan de l'image ne coïncide donc pas d'ordinaire avec le plan de mesure; ce qui n'empêche pas pourtant que l'image imparfaitement nette, produite dans le plan de mesure, puisse être observée comme une image nette par suite de la profondeur du champ. Nous avons vu que tel est le cas si le cercle de diffusion n'excède pas certaines limites. Les centres des cercles de diffusion, c. à. d. des sections des faisceaux émergents par le plan de mesure, sont situés sur les rayons principaux de ces faisceaux, lesquels rayons passent par le centre de la pupille de sortie. L'image que l'on mesure est produite par ces cercles de diffusion, et l'on peut admettre que l'on vise les centres de ces cercles. Il résulte déja de là, que la direction des rayons principaux, menés par les centres des pupilles, doit avoir une grande influence sur les dimensions de l'image que l'on mesure.

Considérons deux points dans l'objet et soient  $D_1$  et  $D'_1$  les divergences des rayons principaux venant de ces points, donc pas-

<sup>&#</sup>x27;) Abbe, Ueber mikrometrische Messung mittelst optischer Bilder. Sitzungsber. Jenaïscher Gesellschaft, 1878.

sant par le centre de la pupille d'entrée; nous représenterons par  $D_r$  et  $D_r'$  les divergences des rayons réfractés correspondants, passant par le centre de la pupille de sortie. Soient encore  $\zeta_1$  la distance de l'objet à la pupille d'entrée,  $\zeta_2$  celle de l'image à la pupille de sortie; la distance des deux points considérés dans l'objet est donc  $y_1 - y_1' = (D_1 - D_1') \zeta_1$ , et celle des points correspondants dans l'image:  $y_2 - y_2' = (D_2 - D_2') \zeta_2$ . Il résulte de là que le facteur de réduction est  $\frac{y_1 - y_1'}{y_2 - y_2'} = \frac{D_1 - D_1'}{D_2 - D_2'} \frac{\zeta_1}{\zeta_2} = \frac{1}{V_a} \frac{\zeta_1}{\zeta_2}$ , si  $V_a$  est le grossissement augulaire dans le plan de la pupille de sortie. On voit clairement d'après cette relation quelle est l'influence de  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$  sur le rapport entre les dimensions de l'image et de l'objet.

ABBE a fait voir que l'on peut rendre ce facteur de réduction indépendant aussi bien de  $\zeta_1$  que de  $\zeta_2$ . Supposons que  $\zeta_2$  soit constant. Tel est le cas pour l'objectif d'un microscope micrométrique. Pour faire des mesures à l'aide de ce microscope, dès qu'il a été pointé, on ne change plus rien à la position, par rapport à l'objectif, du plan de mesure déterminé par les fils du réticule. En général le bord de la première lentille d'un microscope sert de pupille d'entrée, la position de la pupille de sortie par rapport à l'objectif reste donc invariable. De petits déplacements de l'oculaire, effectués pour corriger de petites variations dans la distance pour laquelle l'ocil s'accommode, ne modifient évidemment en rien la position du plan de mesure.  $\zeta_2$  est donc constant. Si l'on néglige l'influence de la température sur les constantes optiques du microscope, le facteur de réduction ne peut être modifié que par un changement dans la distance de l'objet au microscope. Ces variations dans le facteur de réduction disparaissent du moment que les rayons principaux incidents sont parallèles à l'axe optique du système. Quelle que soit alors la position de l'objet, deux mêmes rayons principaux incidents coupent l'objet toujours aux deux mêmes points, et en font de même à l'égard du plan de mesure. Les centres des cercles de diffusion, correspondant à deux points de l'objet, conservent donc toujours la même distance, indépendamment de la position de l'objet; de sorte que le facteur de réduction est constant. Cette marche des rayons lumineux est nommée par Abbe télécentrique du côté de l'objet. On l'obtient en plaçant un diaphragme au deuxième foyer principal du système, donc dans le cas de mesures faites à l'aide du microscope micrométrique, au deuxième foyer principal de l'objectif. On pourrait d'ailleurs placer le diaphragme en un point conjugué de ce deuxième foyer principal par rapport au système de lentilles, situé entre ce point et le diaphragme lui-même. De cette façon la pupille d'entrée est placée a l'infini, de sorte que  $\zeta_1 = \infty^{-1}$ ).

Le facteur de réduction est indépendant de  $\xi_2$ , c. à. d. de la position du plan de mesure, si les rayons principaux émergents sont parallèles à l'axe du système optique. Suivant la dénomination employée par Abbe, cette marche des rayons est télécentrique du côté de l'image. Dans ce cas des changements dans la position de l'oculaire ou des modifications dans le tirage dûs à des variations de température n'ont aucune influence sur le facteur de réduction.

Il est d'ailleurs possible de rendre la marche des rayons télécentrique du côté de l'image aussi bien que du côté de l'objet, comme cela peut être le cas dans les objectifs des microscopes micrométriques. Il faut alors que l'objectif soit un système télescopique, et que le diaphragme soit placé au point qui est respectivement deuxième et premier foyer principal du premier et du deuxième système de lentilles dont le système télescopique est composé.

Dans ces trois cas la valeur du facteur de réduction s'obtient directement.

a) La marche des rayons principaux est télécentrique du côté de l'objet. Considérons le rayon principal incident d'un point lumineux à la distance a de l'axe. La divergence du rayon principal émergent correspondant est p.a, d'après la signification de la constante optique p (§ 3). Ce rayon principal passe par le deuxième foyer principal, et coupe le plan de mesure en un point situé à la distance  $p.a.\zeta_2$  de l'axe. Comme la pupille de sortie est placée au deuxième foyer principal,  $\xi_2$  est la distance du plan de mesure au deuxième foyer principal, distance que nous avons représentée précédemment par  $\xi_2$ . Le facteur de réduction est donc  $\frac{1}{p\xi_2}$ . On peut du reste partir de l'expression  $\frac{1}{V_a}\frac{\zeta_1}{\zeta_2}$ , trouvée pour le facteur de réduction dans le cas général, et y poser  $\zeta_2 = \xi_2$ .  $\xi_1$  est la distance du point lumineux au centre de la pupille d'entrée; cette distance est infiniment grande. On a d'ailleurs  $\frac{\zeta_1}{V_a} = \frac{\zeta_1}{c+px_1}$ , où  $x_1$  se rapporte au centre de pupille d'entrée, de sorte que pour  $x_1 = \infty$ ,  $\frac{\zeta_1}{V_a}$  prend la valeur  $\frac{1}{p}$ .

<sup>&#</sup>x27;) On peut encore faire remarquer que par la marche télécentrique des rayons du côté de l'objet, les dimensions linéaires du champ visuel deviennent égales à celles de la pupille d'entrée.

- b) La marche des rayons principaux est télécentrique du côté de l'image. La divergence d'un rayon incident principal venant d'un point lumineux à la distance a de l'axe est  $\frac{a}{\xi_1}$ . D'après les valeurs des constantes optiques du système inverse (équ. III. § 5), un rayon incident passant par le premier foyer principal et de divergence  $\frac{a}{\xi_1}$ , a une amplitude finale de  $\frac{a}{\xi_1}\frac{n_{a,1}}{p}$ , de sorte que le facteur de réduction est  $\frac{\xi_1 p}{n_{a,1}}$ . On y arrive aussi en partant de l'expression générale  $\frac{1}{V_a}\frac{\zeta_1}{\zeta_2}$ , où  $\zeta_2 = \infty$ ,  $\zeta_1 = \xi_1$ ,  $V_a = \frac{n_{a,1}}{p \, \xi_2}$ . Or comme  $x_2 = \infty$ , il suit que  $\frac{1}{V_a \, \zeta_2} = \frac{p}{n_{a,1}}$ .
- c) Marche des rayons principaux télécentrique du côté de l'image et de l'objet. Comme un système télescopique présente un grossissement constant s, s est aussi le facteur de réduction (§ 15). Il faut remarquer que les avantages présentés par une marche télécentrique des rayons ne s'obtiennent qu' aux dépens de l'intensité lumineuse. L'ouverture des faisceaux coniques émis par les divers points lumineux est considérablement réduite par l'ouverture du diaphragme. Or cette ouverture ne peut pas être trop grande, sans quoi les cercles de diffusion dans le plan de mesure seraient trop grands, ce qui nuirait à la netteté de l'image et rendrait ainsi les mesures micrométriques impossibles. A mesure que les plans de mesure et de l'image s'écartent davantage, il faut, toutes conditions égales d'ailleurs, diminuer l'ouverture du diaphragme.
- § 22. Perspective de l'image optique. Au § 20 nous avons fait voir que la profondeur du champ ne dépend que de l'ouverture des faisceaux lumineux et du grossissement du système optique. Elle est d'autant plus grande que l'ouverture et le grossissement sont plus faibles et peut donc prendre des valeurs considérables dans les objectifs photographiques, où l'ouverture des faisceaux lumineux est faible et où le grossissement est généralement inférieur à 1. Comme l'image produite par le système optique, pour autant qu'elle soit nettement observée, est une reproduction non seulement du plan de visée, mais encore de plans, situés à peu de distance de part et d'autre du plan de visée, on est tout naturellement conduit à la question de savoir de quel point un observateur doit considérer l'image pour recevoir la même impression que par l'observation de l'objet. La

portion de l'objet encore nettement observée par le système optique, est la projection centrale de l'espace objet sur le plan de visée du centre de la pupille d'entrée. L'image est semblable à cette reproduction en perspective. Le facteur de similitude est le grossissement du système optique. On recevra donc l'impression voulue de perspective, en plaçant l'oeil à une distance telle de l'image que les dimensions de l'image soient observées sous le même angle que les dimensions correspondantes de l'objet vu du centre de la pupille d'entrée. Dans cette observation l'oeil ne doit pas être placé au centre de la pupille de sortie, puisque l'image et l'objet seraient alors vus de points correspondants, donc sous des angles dont le rapport serait égal à  $V_a$ ,  $V_a$  étant le grossissement angulaire dans le plan de la pupille de sortie.

Du centre de la pupille de sortie, donc à une distance  $\zeta_2$  de l'image, on voit donc les dimensions de l'image sous un angle  $V_a$  fois plus grand que celui sous lequel sont observées les dimensions correspondantes de l'objet. Il en résulte immédiatement que la distance cherchée doit être égale à  $V_a \zeta_2$ , ou bien  $V_a (\xi_2' - \xi_2)$ , si  $\xi_2'$  et  $\xi_2$  sont les distances de la pupille de sortie et de l'image au deuxième foyer principal.

Si le système optique est une lentille infiniment mince, et s'il n'y a pas de diaphragmes particuliers, de sorte que les bords de la lentille délimitent les faisceaux incidents, ou bien encore si le diaphragme est placé immédiatement en avant de la lentille, les pupilles coïncident avec le plan de celle-ci. Comme dans ce cas  $V_a = c$  (§ 3); et pour une lentille infiniment mince c = 1, la distance à laquelle il faut observer l'image est donc  $\zeta_2$ , c. à. d. la distance de l'image à la lentille. La pupille de sortie est en effet placée dans le plan de la lentille elle même.

Si l'objet est infiniment éloigné, on a  $\zeta_2 = \xi_2'$ ,  $V_a = \frac{n_{a,1}}{p \ \xi_2'}$  (§ 10), et la distance cherchée est  $\frac{n_{a,1}}{p}$ , soit  $\frac{1}{p}$  pour  $n_{a,1} = 1$ . Pour une lentille infiniment mince,  $\frac{1}{p}$  est la valeur absolue de la distance focale principale. Dans ce cas le point de vue est à une distance de l'image égale à la distance focale principale. Cette règle trouve une application étendue en photographie.

Si la distance cherchée est inférieure à celle pour laquelle l'oeil peut s'accommoder, l'observation de l'image doit se faire à l'aide d'une lentille convergente. Si l'on regarde l'image à une distance trop faible, donc sous un angle trop grand, l'image

paraît plus plate que l'objet; c'est là une propriété générale en perspective; si au contraire la distance à laquelle on observe l'image est trop grande, l'image semble avoir plus de profondeur que l'objet.

## III. Constantes optiques de l'oeil et conditions d'achromatisme.

§ 23. Constantes optiques de l'oeil emmétrope. A l'aide des indices de réfraction, rayons de courbure et épaisseurs des milieux qui constituent le système optique de l'oeil, on peut calculer les constantes optiques de l'oeil, considéré comme un système de surfaces sphériques centrées. М. Возясна 1) а effectué ces calculs, en se servant des valeurs de "l'oeil réduit" de Listing, dont les éléments géométriques et optiques sont les moyennes des observations connues jusque vers 1850. Небмности 2) a donné des valeurs moyennes déduites de plusieurs mesures ophtalmométriques faites jusque dans les derniers temps. Ces valeurs moyennes sont:

 $n_{Humeur\ aqueuse} = n_{Humeur\ vitr\'ee} = 1,3365,\ n_{cristallin} = 1,4371$   $R_{corn\'ee} = 7,829\ \mathrm{mM},\ R_{crist,\ face\ ant.} = 10\ \mathrm{mM},\ R_{crist,\ face\ post.} = 6\ \mathrm{mM}.$ 

Distance du centre de la cornée à la face antérieure du cristallin = 3,6 mM.; épaisseur du cristallin = 3,6 mM. Vu la faible épaisseur de la cornée, nous pouvons négliger la faible différence entre les indices de réfraction de la cornée  $(n_{cornée} = 1,340)$  et de l'humeur aqueuse: de sorte que nous trouvons pour constantes optiques du système formé par la cornée et l'humeur aqueuse (§ 4): e = 0,7482, p = -0,03216, r = 0, s = 1.

Les indices de réfraction de l'humeur aqueuse et de l'humeur vitrée étant égaux, l'indice du cristallin par rapport au milieu qui l'entoure, est  $\frac{1.4371}{1.3365} = 1.0753$ . Les constantes optiques du cristallin, dont l'indice relatif au milieu environnant est 1.0753, sont (§ 12) c = 0.9580, p = -0.01976, r = 3.348, s = 0.9748.

Pour le système optique formée par la cornée et le cristallin nous trouvons, à l'aide des relations II (§ 4), et tenant compte de d = 3.6 mM.

<sup>1)</sup> Bosscha, loc. cit., p. 99 et suiv.

<sup>2)</sup> Helmholtz, Physiol. Optik, 20 Aufl., p. 140.

$$c = 0.6635$$
  $p = -0.04828$   $r = 5.1306$   $s = 0.7543$   $(0.639)$   $(-0.0498)$   $(5.644)$   $(0.739)$ 

Les nombres placés entre parenthèses sont ceux calculés par M. Bosscha, au moyen des données de "l'oeil réduit" de Listing.

Nous avons déjà supposé que les rayons sortant du cristallin entrent dans l'humeur vitrée dont l'indice de réfraction est 1,3365. Or l'on se propose surtout de chercher le point où les faisceaux lumineux frappent la rétine. Nous allons donc encore ajouter au système la région de l'humeur vitrée comprise entre la cornée et la face postérieure du cristallin. Soit d son épaisseur, c. à. d. la distance de la face postérieure du cristallin à la rétine. Dans l'humeur vitrée il n'y a plus de nouvelle réfraction. Seule l'amplitude varie de d.  $D_r$ ; et la deuxième équation fondamentale devient  $A_r = rD_1 + sA_1 + dD_r$ . Il en résulte en substituant  $D_r = cD_1 + pA_1$ ;  $A_r = (r + dc) D_1 + (s + dp) A_1$ . On voit donc que r devient r + dc, s devient s + dp. Des données de Helmholtz il résulte que le deuxième foyer principal de l'oeil est placé à une distance de 15,619 mM. en arrière du cristallin. Posant donc d = 15,619 on trouve:

$$c = 0.6635$$
  $p = -0.04828$   $r = 15.494$   $s = 0.0002$   $(0.639)$   $(-0.0498)$   $(15.00)$   $(0.00)$ 

Les nombres placés entre parenthèses sont encore une fois ceux calculés par M. Bosscha au moyen des données de "l'oeil réduit" de Listing; pour lequel le deuxième foyer principal est placé à 14,65 mM. en arrière du cristallin.

Un faisceau de rayons incidents parallèles à l'axe coupe le deuxième foyer principal au point d'intersection avec l'axe, de sorte que  $A_r = 0$ . Comme pour  $D_1 = 0$ ,  $s = \frac{A_r}{A_1}$ , les calculs doivent donc donner s = 0. La faible différence s = 0,0002 doit provenir d'une petite erreur dans le calcul ou dans la valeur de la deuxième distance focale principale. La condition s = 0 nous apprend que le deuxième foyer principal est placé dans le plan de la dernière surface du système optique, c. à. d. que l'oeil pour lequel la distance du cristallin à la rétine est de 15,619 mM. est emmétrope. Pour un tel oeil les deux équations fondamentales sont  $D_r = cD_1 + pA_1$ ,  $A_r = rD_1$  M. Bosscha  $^1$ ) à fait remarquer que les perceptions

<sup>)</sup> Bosscha, loc. cit. p. 100.

visuelles sont indépendantes de la direction des rayons qui rencontrent la rétine en un même point. L'oeil emmétrope est donc suffisamment caractérisé par une seule constante optique. La deuxième équation fondamentale conserve la même forme pour tout système que l'on prolonge dans le dernier milieu jusqu'au deuxième foyer principal, c. à. d. si l'on mène la surface terminale par ce point.

De  $A_r = rD_1$  il résulte que l'amplitude finale ne dépend que de la divergence du rayon incident. Si un point lumineux est placé à une distance quelconque en avant de l'oeil, les rayons émis par ce point qui entrent dans l'oeil, coupent la rétine suivant le cercle de diffusion. Le centre de ce cercle est placé sur le rayon principal réfracté. Le rayon principal incident passe par le centre de la pupille d'entrée, dont l'image, formée par la cornée et l'humeur aqueuse, coïncide avec la pupille de l'oeil. Les distances des centres des cercles de diffusion ne dépendent que des différences de divergence des rayons incidents principaux et sont r fois plus grandes. Ces distances sont indépendantes de celles auxquelles les points lumineux sont placés en avant de l'oeil. Par leur ensemble ces cercles de diffusion forment l'image rétinienne diffuse. Si les points lumineux sont à l'infini, les cercles de diffusion se réduisent à leurs centres, et forment une image parfaitement nette. La grandeur des images rétiniennes est donc proportionelle à la différence des rayons principaux incidents. Pour des points lumineux à une distance infinie de l'oeil chaque rayon du faisceau incident peut être considéré comme principal, puisqu'ils sont tous parallèles.

De  $A_r = rD_i$  il résulte, comme nous l'avons déjà fait remarquer, que le diamètre du cercle de diffusion est r fois plus grand que l'ouverture du faisceau incident. Cette ouverture est l'angle au sommet du faisceau conique incident. Soient A la distance du point lumineux à l'oeil et  $\rho$  le rayon de la pupille d'entrée, alors on a pour le rayon du cercle de diffusion  $r \frac{\rho}{A}$ . Cette valeur de  $\rho$  peut être aisément déterminée à l'aide des constantes précédemment données du système optique composé de la cornée et l'humeur aqueuse. Pour ce système on a  $F_1 = 23,265$ ,  $F_2 = 31.095$  et  $\xi_1 \xi_2 = \frac{n_{\alpha-1}}{p^2} = 723.41$ . Si maintenant on admet que la pupille de l'oeil soit appliquée contre le cristallin, on a  $\xi_2 = -(31.095-3.6) = -27.495$ , et  $\xi_1 = -26.311$ . Le centre de la pupille d'entrée est donc placé à 26.311-23.265 = 3.046 mM. en arrière de la cor-

née, soit à 0.554 mM. en avant de la pupille de l'oeil. Le grossissement dans le plan de cette pupille est  $\xi_2 = 0.8842$ , ce qui veut dire que le diamètre de la pupille de l'oeil est 0.8842 fois plus grand ou 1.131 fois plus petit que celui de la pupille d'entrée. Si le diamètre de la pupille de l'oeil est 4 mM., on a  $\rho = 2.262$  mM.  $^{1}$ )

Quand on regarde un objet, l'oeil est placé de telle façon que l'image rétinienne se forme sur la tache jaune. Soit  $A_e$  la distance du milieu de cette tache au point où l'axe coupe la rétine.  $D_1 = \frac{A_e}{r} \text{ est l'angle constant que font entre eux l'axe de l'oeil et la direction dans laquelle se trouve l'objet, par rapport au centre de la pupille d'entrée. La ligne menée par ce point et l'objet est la ligne de visée.$ 

Comme  $F_1=-\frac{c}{p}$ , la première distance focale principale de l'oeil est  $F_1=\frac{0.6635}{0.04828}=13.74$ . La position de l'image peut être déterminée au moyen de l'expression  $\xi_2=\frac{n_{a.1}}{\xi_1}\frac{1}{p^2}$  (équ. VII, § 9), où  $n_{a.4}=\frac{1}{1.3365}$  et p=-0.04828, de sorte que  $\xi_2=\frac{311.5}{x_1-13.74}$ .  $\xi_2$  est la distance de l'image au deuxième foyer principal qui, pour un oeil emmétrope, est placé dans la rétine;  $x_1$  est la distance de l'objet à l'oeil. Les valeurs de Listing donnent  $\xi_2=\frac{301}{x_1-12.8}$ .

L'exactitude de la valeur calculée pour r peut être contrôlée de la façon suivante. Jusque dans ces derniers temps on admettait généralement que les images de deux points voisins peuvent se distinguer l'une de l'autre si leur distance est au moins de 60''. La distance des images rétiniennes de ces points comporte  $A_r = r D_4$ , et comme r = 15,494 et que la longueur d'un arc de 60'' en fonction du rayon est égal à 1:3438, il vient  $A_r = 0,0045$  mM. Des mesures ont donné pour l'épaisseur des cônes dans la tache jaune 0,003 mM.; dans d'autres régions de la rétine cette epaisseur atteint 0,0045 et 0,0067 mM., tandis que l'épaisseur des bâtonnets est de 0,002 mM. Or l'oeil peut distinguer deux points lumineux si les images rétiniennes tombent sur deux éléments différents de la rétine. Si les images rétiniennes sont amenées

<sup>1)</sup> Voir Helmholtz, Physiol. Optik, 2º Aufl., p. 126, où la pupille d'entrée est calculée à l'aide des données fournies par Listing.

dans la tache jaune, on devrait donc pouvoir distinguer deux points lumineux dont la distance angulaire n'est que de 45". Ce résultat est d'accord avec les recherches les plus récentes, qui ont appris que dans tous les cas cette valeur est inférieure à 1'. 1)

A l'aide des constantes optiques de l'oeil emmétrope on peut déterminer sa profondeur focale, c. à. d. la portion de l'espace objet que l'oeil emmétrope peut nettement observer sans se servir de la faculté d'accommodation. Supposons que l'on puisse distinguer nettement encore tous les points dont le cercle de diffusion sur la rétine soit plus petit qu'un élément sensitif de la tache jaune. Le rayon du cercle peut alors tout au plus atteindre 0,0015 mM. A mesure que le point lumineux, venant de l'infini, s'approche de l'oeil, le cercle de diffusion sur la rétine augmente. Représentons par / la plus petite distance à laquelle le point lumineux puisse s'approcher sans que le rayon maximum soit dépassé. La demiouverture du faisceau lumineux envoyé du point vers la pupille d'entrée est  $\frac{2.26}{I}$ , puisque nous venons de voir que 2.26 est le rayon de la pupille d'entrée. Le rayon du cercle de diffusion est r fois plus grand, soit  $r = \frac{2.26}{l}$ . On a donc  $r = \frac{2.26}{l} = 0.0015$ , ou bien, comme r = 15,494, l = 23,4 M. En l'absence de toute accommodation, l'oeil voit donc nettement les objets depuis les points à une distance infinie jusqu'à ceux qui ne sont distants que de 23.4 M.

Nous donnerons enfin la grandeur et la position de la pupille de sortie. Cette pupille est située dans le deuxième point oculaire, à 0,1 mM. en arrière de la face antérieure de la lentille, et elle est 1,044 fois plus grande que la pupille de l'oeil, c. à. d. que pour un diamètre de la pupille de 4 mM., la pupille de sortie a un diamètre de 4.176 mM. Nous supposons évidemment que la pupille de l'oeil soit appliquée contre la face antérieure du cristallin.

§ 24. Varations des constantes optiques de l'ocil par l'accommodation; ocil amétrope. Helmholtz n'a pas seulement donné les valeurs des éléments géométriques et optiques qui déterminent les propriétés optiques d'un ocil emmétrope, mais aussi les valeurs que

<sup>&#</sup>x27;) Voir Pulfrich, Physik. Zeitschr., I, p. 98. Voir aussi note 1, § 20. Mascart en adoptant la valeur donnée par Foucault pour la pénétration d'un objectif de 13 cM. de diamètre, donne pour l'acuité visuelle la valeur de 30". Cette limite toutefois ne serait jamais atteinte. Mascart déduit le pouvoir résolvant du diamètre apparent de la tache lumineuse formant le centre de l'image que donne un point. Traité d'optique, I, p. 130, 41.

prennent ces éléments lorsque l'oeil est accommodé pour un point aussi rapproché que possible <sup>1</sup>), c. à. d. lorsque l'accommodation est aussi grande que possible. Par l'accommodation c'est surtout la courbure de la face antérieure du cristallin qui est modifiée; elle augmente en même temps que l'épaisseur du cristallin, tandis que la distance du cristallin à la cornée diminue. Les valeurs des rayons de courbure de la face antérieure et de la face postérieure du cristallin sont pour l'état d'accommodation maxima: respectivement 6 mM. et 5,5 mM, l'épaisseur du cristallin 4,6 mM., la distance du cristallin à la cornée 3,2 mM.

Les constantes optiques du cristallin, placé dans un milieu dont l'indice de réfraction est celui des humeurs aqueuse et vitrée, sont donc:

$$c = 0.9491, \quad p = -0.02560, \quad r = 3.720 \quad s = 0.9533.$$

Si l'on combine le cristallin avec le système non modifié cornéehumeur aqueuse, on trouve:

$$c = 0.6488, \quad p = -0.05349 \quad r = 5.066 \quad s = 0.7356$$
  
 $(0.6635) \quad (-0.04828) \quad (5.1306) \quad (0.7543).$ 

Les nombres entre parenthèses se rapportent à l'oeil emmétrope en repos, c'est-à-dire en l'absence de toute accommodation. Si l'on ajoute de nouveau l'humeur vitrée avec une épaisseur d=15.619 mm. <sup>2</sup>) au système optique, on trouve:

$$c = 0.6488$$
  $p = -0.05349$   $r = 15.200$   $s = -0.09986$   $(0.6635)$   $(-0.04828)$   $(15.494)$   $(0.0002)$ 

où les nombres entre parenthèses se rapportent encore une fois à l'oeil emmétrope à l'état de repos. Les foyers principaux sont placés respectivement à 12,13 mm. en avant de la cornée et à 13.752 mm. ³) en arrière du cristallin, soit 15.619-13.752=1.867 mm. en avant de la rétine. La distance de l'image au deuxième foyer principal s'obtient au moyen de la formule  $\xi_2 = \frac{261.5}{x_1-12.13}$ , où  $x_1$  représente de nouveau la distance de l'objet à l'oeil. Si l'on cherche maintenant où se trouve le point conjugué du point d'intersection de l'axe avec la rétine, on trouve  $x_1 = 152.21$  mM ⁴).

<sup>1)</sup> Helmholtz, Physiol. Optik, 20 Aufl., p. 140.

<sup>2)</sup> Cette distance du cristallin à la rétine ne change pas par l'accommodation.

<sup>&#</sup>x27;) Helmholtz, loc. cit., donne pour ces valeurs 12.13 et 13.755.

<sup>&</sup>quot;) HELMHOLTZ, loc. cit., donne 152.46.

Telle est donc la distance du point le plus rapproché, nettement observé par l'oeil au maximum d'accommodation.

Le rayon du cercle de diffusion, formé sur la rétine par un point lumineux placé en avant ou en arrière de ce "punctum proximum", s'obtient, si le point est situé sur l'axe, en considérant un rayon passant par le bord de la pupille d'entrée. Pour ce rayon incident  $D_1$  et  $A_1$  sont connus. La deuxième équation fondamentale  $A_r=15.200\ D_1-0.09986\ A_1$  donne alors l'amplitude finale, soit le rayon cherché du cercle de diffusion. Si le point considéré n'est pas situé sur l'axe, la section du faisceau émergent par la rétine est néanmoins un cercle, et ce cercle est également grand pour tous les points lumineux situés dans un même plan normal à l'axe. C'est ce que l'on reconnaît immédiatement en observant que le cercle de diffusion est toujours semblable à la pupille de sortie, et que le rapport de similitude est le même pour tous les points lumineux dans un même plan normal à l'axe. On considère toujours la rétine comme un plan de cette espèce; or dans la région où la reproduction optique peut être considérée comme obtenue par des rayons centraux, cette hypothèse est suffisamment exacte.

Pour un oeil amétrope on peut avoir s>0 (hypermétropie), ou s<0 (myopie). Il est aisé de calculer la position du "punctum remotum" et le degré d'amétropie, connaissant les constantes optiques c, p, r, s, d'un oeil amétrope. Ce point le plus éloigné est conjugué du point d'intersection de l'axe optique avec la rétine, si l'oeil est en repos. C'est donc le premier point oculaire et il est placé à une distance  $o_1=-\frac{r}{s}$  en avant de l'oeil. Pour un oeil myope ce point considéré comme point lumineux est réel, pour un oeil hypermétrope il est virtuel. Pour un oeil emmétrope s=0 et le point est placé à l'infini, comme nous l'avons vu précédemment. Le point le plus rapproché (punctum proximum) est conjugué du point d'intersection de l'axe et de la rétine, si l'oeil est au maximum d'accommodation.

Le degré d'amétropie est donné par le pouvoir focal de la lentille infiniment mince que l'on doit placer devant l'oeil pour le rendre emmétrope, c. à. d. pour déplacer à l'infini le premier point oculaire. Considérons un point lumineux sur l'axe. L'image correspondante est située dans la rétine, c. à. d. que  $A_r = 0$ , si d'après la deuxième équation fondamentale  $D_1 = -\frac{s}{r}A_1$ . On y arrive immédiatement en remarquant que

ce point lumineux est le premier point oculaire, de sorte que  $x_1 = \frac{A_1}{D_1} = -\frac{r}{s} \cdot \text{ Il faut donc que la lentille infiniment mince, dont on cherche le pouvoir focal } p \ (\S \ 3) \ \text{donne cette divergence } D_1 \ \text{à des rayons incidents parallèles à l'axe. Comme } p \ \text{est la divergence finale d'un rayon incident parallèle à l'axe à amplitude 1, on a } p = \frac{D_1}{A_1} = -\frac{s}{r}.$ 

Pratiquement il ne sera jamais possible de rendre nulle la distance de la lentille à l'oeil. Supposons qu'elle soit à une distance d en avant de l'oeil. Représentons par c, p, r, s les constantes optiques de l'oeil, par 1, p', 0, 1 celles de la lentille infiniment mince. Le système résultant de la combinaison doit être tel que s=0. Soient c'', p'', r'', s'' les constantes de ce sys-

tème, on a (§ 4), s'' = p'(r + sd) + s = 0, d'où  $p' = -\frac{s}{r + sd}$ .

d'étant petit, et r étant grand par rapport à s, on aura p' > 0 si s < 0; c. à d. que pour un oeil myope, la lentille devra être

divergente. Elle devra être convergente pour un oeil hypermétrope.

Nous ferons encore voir que le pouvoir focal du système lentille et oeil prend une forme très simple.

On a 
$$p'' = p'(c + pd) + p$$
, ou bien, comme  $p' = -\frac{s}{r + sd}$ ,  $p'' = -\frac{cs - pr}{r + sd} = -\frac{n_{a.1}}{s(\frac{r}{s} + d)}$ . Comme  $o_1 = -\frac{r}{s}$ ,  $\frac{r}{s} + d$  est la

distance de la lentille au premier point oculaire. Cette distance doit être prise négativement si la lentille est placée en arrière du premier point oculaire. Les résultats que nous venons d'obtenir sont applicables à tout système dont la surface terminale passe par le deuxième foyer principal.

- § 25. Achromatisation des systèmes optiques.
- a). Conditions d'achromatisme absolu. Un système optique sera en général achromatique, si les quatre constantes c, p, r, s sont les mêmes pour des rayons de réfrangibilité différente. Les quatre équations de condition que l'on obtient ainsi sont suffisantes pour garantir un achromatisme absolu. On peut toutefois chercher si elles sont toutes nécessaires. Remarquons d'abord que les quatre constantes ne sont pas indépendantes les unes des autres, puisque entre elles existe la relation  $cs pr = n_{a.1}$ . On voit donc qu'elles ne pourront être indépendantes de la réfrangibilité des rayons que dans le cas où  $n_{a.1} = 1$ , c. à. d. où les milieux extrêmes sont identiques.

On peut établir qu'un système optique est absolument achromatique, si pour toute distance de l'objet, les images sont formées dans un même plan normal à l'axe, et à la même distance de l'axe, quelle que soit la réfrangibilité des rayons. Cela revient à dire que la couleur ne peut avoir aucune influence ni sur la position du plan de l'image, ni sur le grossissement linéaire. Prenons à volonté sur un rayon incident deux points lumineux. Les images conjuguées doivent être indépendantes de la couleur. La droite passant par ces deux images est le rayon émergent conjugué du rayon incident. Il résulte de là que le rayon émergent conjugué d'un rayon incident donné doit être le même pour toutes les couleurs. Comme ce rayon émergent est déterminé par les divergence et amplitude finales, il faut donc, d'après les deux équations fondamentales, que c, p, r et s soient indépendants de la réfrangibilité des rayons. Les quatre équations de condition sont donc nécessaires 1).

L'achromatisme absolu, ainsi défini, est donc impossible si les milieux extrêmes sont différents, puisque entre les quatre constantes existe la relation  $cs - pr = n_{a.4}$ . Des systèmes optiques comme l'oeil ou un microscope avec objectif à immersion ne sauraient donc être absolument achromatiques.

On sait que si les images optiques sont formées non seulement par des rayons centraux, mais encore par des rayons marginaux, il se peut que pour une même distance de l'objet les plans de l'image pour les diverses couleurs coïncident, tandis qu'alors les images diversement colorées ne sont pas également grandes. Dans la reproduction optique par rayons centraux, ce cas n'est possible que si les milieux extrêmes sont différents. Si dans ce cas les plans de l'image sont les mêmes pour les diverses couleurs, le grossissement axial est indépendant de la couleur. Or, si l'on considère une portion infiniment petite, et normale à l'axe, de l'espace objet, on a  $V_{ax} = -\frac{V^2}{n_{a,1}}$ . Si donc  $n_{a,1} = 1$ , le grossissement linéaire aussi doit être indépendant de la couleur et les images coïncident entièrement; il n'en est pas de même si  $n_{a,1} \ge 1$ .

b). Conditions d'achromatisme dans les systèmes d'oculaires. Dans

<sup>&#</sup>x27;) Dans des cas particuliers, où quelques unes des constantes optiques prennent des valeurs constantes, le nombre des conditions est plus petit. Ainsi, pour une lentille infiniment mince, on a  $c=1,\ r=0,\ s=1,$  et pour un système formé par la juxtaposition de pareilles lentilles  $c=1,\ r=0,\ s=1,\ p=p_1+p_2+\ldots,\ p_1,\ p_2,\ldots$  étant les pouvoirs réfringents des diverses lentilles. On voit donc que dans ce cas p seul doit être indépendant de la couleur.

les oculaires des lunettes et microscopes, l'achromatisme peut être obtenu, quoique moins parfaitement, d'une autre façon. Remarquons d'abord que les faisceaux de rayons qui tombent sur l'oculaire, ont une faible ouverture. Dans les lunettes c'est une conséquence de la faible ouverture de l'objectif. Dans les microscopes au contraire l'ouverture des faisceaux incidents est très grande, ce qui, comme on sait, est nécessaire pour augmenter l'éclairement des images et le pouvoir résolvant du microscope. Mais, par suite du grossissement considérable obtenu par l'objectif même, l'ouverture des faisceaux de rayons qui viennent frapper l'oculaire, est faible (§ 10). D'autre part les ravons principaux de ces minces faisceaux forment, dans les lunettes et microscopes, de petits angles avec l'axe optique. Dans les lunettes cela résulte de ce que la divergence des rayons principaux incidents est petite, à cause de la grande distance de l'objet à la pupille d'entrée, formée par le bord même de l'objectif. Dans les microscopes aussi la divergence des rayons principaux incidents est faible, puisque, comme on le démontre dans la théorie générale des systèmes optiques, il n'est possible de reproduire nettement avec des faisceaux de rayons à très grande ouverture qu'un élément plan. La dimension de cet élément doit être petite par rapport à la distance focale principale de l'objectif du microscope. Si l'objectif est achromatique, les ravons principaux, diversement colorés, émis vers l'oculaire par un même point de l'image réelle, que forme l'objectif, coïncident. Après réfraction, chaque rayon principal, d'une couleur déterminée, passe par le centre de la pupille de sortie correspondante. En général les pupilles pour les diverses couleurs ne coïncident pas. On peut toutefois faire voir qu'un achromatisme suffisant s'obtient, si les rayons principaux réfractés de diverses couleurs, provenant d'un même rayon incident, sortent parallèles de l'oculaire.

Au § 23 nous avons déjà fait remarquer que le point d'intersection avec la rétine du rayon réfracté dans un oeil emmétrope, ne dépend que de la divergence du rayon incident. Nous considérions alors l'oeil comme achromatique. L'image du point lumineux est toujours située sur le rayon principal réfracté, et il en est de même du centre de gravité de toute section du faisceau réfracté. Pour des pupilles circulaires, dont les plans sont normaux à l'axe, et dont les centres sont situés sur l'axe, les rayons sont en effet toujours distribués symétriquement autour du rayon principal. Considèrons donc les rayons principaux, diversement colorés, conjugués du rayon principal émis par un point de l'image

objective. Supposons qu'ils sortent de l'oculaire dans la même direction: alors ils coupent la rétine au même point; et cela indépendamment de la position de l'oeil. Si donc les images diversement colorées sont placées en ce point, il v a achromatisme absolu. Si tel n'est pas le cas. tout faisceau réfracté de couleur déterminée coupe la rétine suivant le cercle de diffusion. Les centres de gravité de ces cercles sont tous placés au point d'intersection commun des rayons principaux avec la rétine. L'impression lumineuse sera donc la plus forte en ce point et dans son voisinage immédiat. Si donc les cercles de diffusion ne sont pas trop grands, c. à. d. si les images diversement colorées ne sont pas trop distantes les unes des autres et du point d'intersection commun des rayons principaux, il n'y a pas d'achromatisme absolu, il est vrai, mais au moins, satisfaisant. La condition en question est toujours satisfaite. Il faut qu'il y ait une couleur pour laquelle l'image se forme dans la rétine elle même, pour que, sans l'aberration chromatique, une image nette puisse être observée. Les images produites par les autres couleurs se forment alors dans le voisinage de la rétine, puisque la dispersion dans l'oculaire ne peut pas être très grande pour les minces faisceaux incidents.

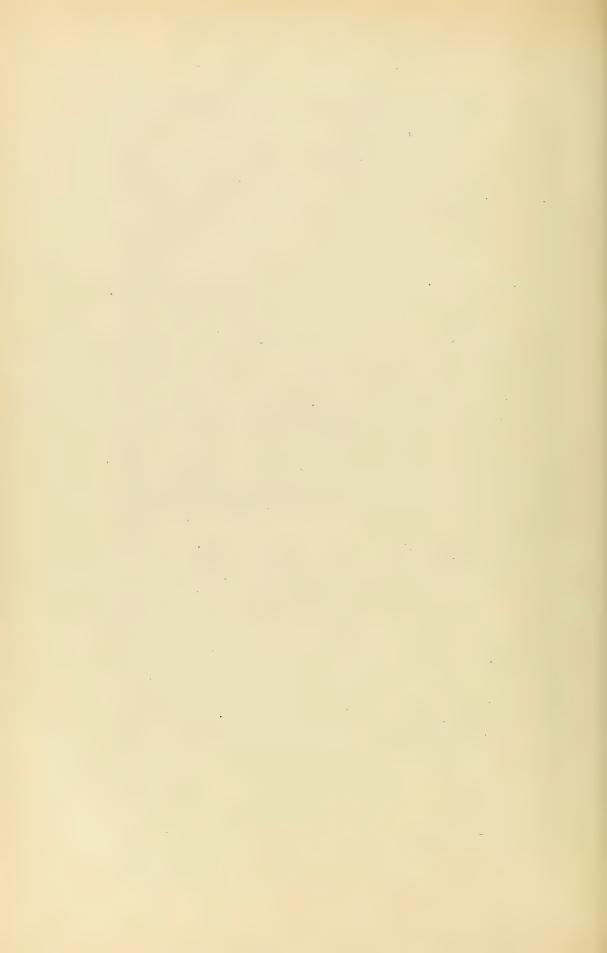
Nous venons de voir que, dans une lunette et un microscope, les rayons principaux qui tombent sur l'oculaire peuvent être considérés comme parallèles; on a donc  $D_1 = 0$ , et, d'après la deuxième équation fondamentale,  $D_r = pA_1$ . Nous supposons que l'objectif soit achromatique, de sorte que pour tout point de l'image objective les ravons principaux de diverses couleurs coïncident. A est donc indépendant de la couleur, et il en est de même de  $D_r$ , c. à. d. que les rayons principaux émergents sont parallèles, si p est indépendant de la réfrangibilité. Comme p donne très approximativement la puissance du système optique, on peut donner à cette façon de rendre açhromatique les systèmes oculaires le nom d'achromatisation de la puissance. Il résulte clairement de ce qui précède, qu'on ne peut l'appliquer qu'au cas où l'image formée par le système optique s'observe à l'oeil nu, et non par l'intermédiaire d'un autre système optique; donc seulement à des oculaires et non à des objectifs. Si l'objectif était achromatisé pour la puissance, l'image objective ne serait déjà plus achromatique. Dans ce cas il ne serait pas satisfait à la condition que les rayons principaux de diverses couleurs coïncident pour tout point de l'image objective.

Si l'oeil de l'observateur est amétrope, les points où les rayons principaux coupent la rétine après réfraction dans l'oeil, ne dépendent pas seulement de la divergence des rayons principaux incidents, mais aussi de leur amplitude. Afin que les rayons principaux diversement colorés, provenant d'un même rayon principal pénétrant dans l'oculaire, puissent frapper la rétine en un même point, il faut que ces rayons principaux émergents coïncident. Si l'on suppose de nouveau que chaque rayon principal entre dans l'oculaire parallèlement à l'axe, les rayons principaux réfractés correspondants sont parallèles, si p est indépendant de la couleur, et ils coïncident si pour toutes les couleurs s a la même valeur. De la signification de s comme pouvoir étalant, il résulte que alors les rayons principaux émergents parallèles passent par un même point de la dernière surface réfringente de l'oculaire, et coïncident. Si l'on fait abstraction de la dispersion, on tachera de rendre l'image aussi nette que possible, donc de mettre au point l'oculaire de telle façon, que, pour une couleur déterminée les rayons des faisceaux émergents semblent venir de points situés dans le premier plan oculaire de l'oeil. Pour les faisceaux d'autres couleurs ces points sont alors situés dans le voisinage de ce plan, puisqué les faisceaux qui pénètrent dans l'oculaire sont minces, et que la dispersion ne saurait être considérable.

Si p seul est indépendant de la couleur, les rayons principaux sont parallèles, mais les amplitudes finales dans l'oculaire diffèrent, pour deux couleurs déterminées, de  $\triangle s.A_1$ ,  $A_1$  étant l'amplitude initiale d'un rayon principal parallèle à l'axe et  $\Delta s$  la différence entre les valeurs de s relatives aux deux couleurs. La divergence finale des rayons principaux est  $pA_1$ , leur amplitude finale  $sA_1$ . Ces deux rayons principaux coupent donc le premier plan oculaire de l'oeil (à une distance o, en avant de l'oeil) en deux points distants de  $\Delta_{\mathcal{S}}$ .  $A_1$ , tandis que l'un d'eux coupe le plan oculaire en un point  $pA_1o_1$ . Nous admettons ici que l'oeil soit placé en un point où pour une couleur déterminée, les rayons principaux coupent l'axe, donc dans la pupille de sortie correspondante de l'oculaire. Représentons de nouveau par  $\varepsilon$  la distance angulaire maxima des deux points que l'oeil distingue encore l'un de l'autre; alors l'achromatisme est d'autant plus parfait que \(\Delta\_8\). \(A\_1\) est plus rapproché de  $\varepsilon.o_1$ . Si  $\Delta s.A_1 < \varepsilon o_1$  les rayons principaux réfractés dans l'oeil coupent la rétine en un même élément sensitif et les points d'intersection ne sont pas observés séparément. Plus grande est cette distance du point oculaire, plus parfait aussi est l'achromatisme, toutes autres conditions égales d'ailleurs. Pour une distance oculaire plus grande, l'oeil se rapproche de l'état emmétrope, qu'il atteint pour  $o_1 = \infty$ . Dans ce cas il est toujours satisfait à l'inégalité quelle que soit la valeur de s.

Appliquons les résultats obtenus à deux espèces d'oculaires. Pour un oculaire de Huygens ou de Ramsden, formé de deux lentilles très minces distantes de d, on a  $p=\frac{d-f_1-f_2}{f_1\,f_2}$  (§ 12), où  $f_1$  et  $f_2$  sont les distances focales principales des lentilles elles-mêmes. Afin que pour les rayons correspondant aux raies C et F de Fraunhofer, pait la même valeur, soit  $p_G = p_F$ , il faut  $\frac{1}{f_{1G}} + \frac{1}{f_{2G}} - \frac{d}{f_{1G}f_{2G}} =$  $\frac{1}{f_{1F}} + \frac{1}{f_{2F}} - \frac{d}{f_{1F}f_{2F}}$ . Si l'on exprime les diverses distances focales principales en fonction de  $f_{1D}$  et  $f_{2D}$  au moyen des relations  $\frac{1}{f_{1C}} = \frac{1}{f_{1D}} \cdot \frac{n_{C-2}}{n_{D-1}}$ , etc., la relation devient  $\frac{1}{f_{1D}} + \frac{1}{f_{2D}} = \frac{d}{f_{1D}f_{2D}}$ ,  $\frac{n_C + n_F - 2}{n_D - 1}$ . Comme on a approximativement  $n_C + n_F = 2 n_D$ , cette relation peut encore s'écrire  $f_{1D} + f_{2D} = 2d$ . A cette relation on satisfait en prenant un oculaire de Huygens où  $f_{1D}: d: f_{2D} =$ 4:3:2. Au lieu de cette relation on donne parfois cette autre  $f_{1D}:d:f_{2D}=3:2:1$ , qui satifait aussi à la condition d'achromatisme de la puissance. Pour l'oculaire de Ramsden on pose  $f_{1D}:d:f_{2D}=1:1:1$ , de sorte qu'ici aussi la condition est remplie. On prend toutefois  $f_{4D}$  un peu plus grand, afin que le premier foyer principal ne soit pas placé dans la première lentille, mais en avant de celle-ci.

Pour une combinaison de deux lentilles minces  $s=1-\frac{d}{f}$  (§ 12). De la même manière que précédemment on trouve  $\Delta s=s_C-s_F=\frac{d}{f_{1D}}\frac{n_F-n_C}{n_D-1}$ . Le deuxième facteur de  $\Delta s$  est le pouvoir dispersif de la première lentille, un nombre abstrait dont la valeur n'est que de centièmes. Dans l'oculaire de Ramsden  $\frac{d}{f_{1D}}=1$ , dans celui de Huygens, où  $f_{1D}:f_{2D}=3:2:1$ ,  $\frac{d}{f_{4D}}=\frac{2}{3}$ . On voit donc que pour des yeux amétropes, l'achromatisme est un peu moins parfait avec ces oculaires.



### TABLE DES MATIÈRES.

			Pag.
Ş	1.	Introduction	ő.
		I. Propriétés géométriques des images formées par	
		des rayons centraux.	
Ş	2.	Equations fondamentales	ĩ.
\$	3.	Signification des constantes optiques	8.
§	4.	Combinaison de deux systèmes	10.
§	5.	Renversement du système	11.
§	6.	Constantes optiques d'une surface réfringente unique	
		et d'une lentille infiniment mince	11.
§	7.	Relation générale entre les constantes optiques d'un	
		système	12.
§	8.	Relations entre les situations d'un point lumineux et	
		de son image. Grossissement linéaire	13.
§	9.	Points remarquables. Anneaux oculaires	15.
\$	10.	Grossissements angulaire et axial	17.
\$	11.	Construction de l'image	21.
§	12.	Constantes optiques d'une lentille et de la combinaison	
		de deux lentilles	22.
§	13.	Modification de la divergence des rayons dans un	
		système optique	24.
8	14.	Situation des foyers principaux	27.
Ø	15.	Systèmes télescopiques	31.
		II. Propriétés physiques des images. Délimitation des	
		faisceaux lumineux. Eclairement des images et	
		profondeur de l'espace objet.	
8	16.	T V	
		faisceaux lumineux. Champ visuel	34.
		*	

#### TABLE DES MATIÈRES.

			Pag.
Ş	17.	Grossissement	38.
Ş	18.	Puissance d'un système optique	40.
8	19.	Eclairement de l'image	41.
8	20.	Profondeur du champ	43.
Ş	21.	Influence de la situation des pupilles sur les mesures	
-		faites à l'aide d'image optiques	49.
B	22.	Perspective de l'image optique	
•		III. Constantes optiques de l'oeil et conditions	
		d'achromatisme.	
Ì	23.	Constantes optiques de l'oeil emmétrope	55.
Š	24.	Variations des constantes optiques de l'oeil par l'ac-	
•		commodation. Œil amétrope	<b>5</b> 9.
ò	25.	Achromatisation des systèmes optiques	
		a). Conditions d'achromatisme absolu.	
		b). Conditions d'achromatisme dans les systèmes	
		d'oculaires.	63.

# Signification des grandeurs et principales relations employées dans cet ouvrage.

- § 2.  $D_1$  et  $A_1$ : divergence et amplitude du rayon incident  $D_r$  et  $A_r$ : , , , , , , , , , , réfracté. Equations fondamentales  $D_r = cD_1 + pA_1$ ,  $A_r = rD_1 + sA_1$  (I).
- \$ 3. c = rapport des divergences ou grossissement angulaire dans le deuxième plan oculaire.
   p = pouvoir focal.
   \$\frac{1}{r}\$ = puissance au premier point oculaire pour un objet placé dans la dernière surface réfringente.
   \$s = pouvoir dilatant.
- § 4. Combinaison de deux systèmes avec les constantes optiques  $c_1, p_1, r_1, s_1$ , et  $c_2, p_2, r_2, s_2$ .

§ 5. Constantes optiques du système inverse.

$$c' = \frac{s}{N}$$
,  $p' = \frac{p}{N}$ ,  $r' = \frac{r}{N}$ ,  $s' = \frac{c}{N}$ ,  $N = cs - pr$  (III).

§ 6. Constantes optiques d'une surface réfringente unique.

$$c = \frac{1}{n_{1,2}}, \ p = \frac{n_{1,2} - 1}{n_{1,2}} \frac{1}{R}, \ r = 0, \ s = 1.$$

Constantes optiques d'une lentille infiniment mince

$$c = 1$$
 ,  $p = -\frac{1}{F}$ ,  $r = 0$  ,  $s = 1$ .

§ 7. 
$$cs - pr = (c_1 s_1 - p_1 r_1)(c_2 s_2 - p_2 r_2) \dots (c_a s_a - p_a r_a) = n_{a,1}(IV).$$

§ 8.  $x_1$  = distance d'un point lumineux à la première surface réfringente.

 $x_2 =$  distance de l'image à la dernière surface réfringente.

$$x_2 = -\frac{r + sx_1}{c + px_1} \tag{V}.$$

$$V = \text{grossissement linéaire} = \frac{n_{a.1}}{c + px_1} = s + px_2$$
 (VI.)

§ 9. Distances focales principales:  $f_1 = -\frac{c}{p}$ ,  $f_2 = -\frac{s}{p}$ .

Distances des points oculaires  $O_1 = -\frac{r}{s}$ ,  $O_2 = -\frac{r}{c}$ .

$$f_1.o_2 = f_2.o_1$$
.

 $\xi_1$  et  $\xi_2$ : distances du point lumineux et de son image aux foyers principaux:

$$\xi_1 \; \xi_2 = \frac{n_{a,1}}{p^2}$$
 (VII).

$$V = p \; \xi_2 = \frac{n_{a,1}}{p \xi_1} \tag{VIII}.$$

Distances de l'objet et de l'image correspondant à un grossissement linéaire déterminé V:

$$x_1 = \frac{1}{p} \left( -c + \frac{n_{a,1}}{V} \right), \quad x_2 = \frac{1}{p} \left( -s + V \right).$$

§ 10. Grossissement angulaire  $V_a = c + px_1 = \frac{n_{a.1}}{s + px_2} =$   $= p\xi_1 = \frac{n_{a.1}}{V} \qquad \text{(IX)}.$ 

Grossissement axial 
$$V_{ax} = -\frac{VV'}{n_{a.1}}$$
 (X).

Théorème de Lagrange 
$$n_1 y_1 D_1 = n_a y_2 D_r$$
 (XI).

§ 12. Constantes optiques d'une lentille:

$$c = 1 - \frac{n_{1,2} - 1}{n_{1,2}} \frac{d}{R_2}, \quad p = (n_{1,2} - 1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) - \frac{(n_{1,2} - 1)^2}{n_{1,2}} \frac{d}{R_1 R_2},$$

$$r = \frac{d}{n_{1,2}}, \quad s = 1 + \frac{n_{1,2} - 1}{n_{1,2}} \frac{d}{R}.$$

Constantes optiques d'un système de deux lentilles infiniment minces à une distance d l'une de l'autre:

$$c = 1 - \frac{d}{f_2}$$
,  $p = \frac{d - f_1 - f_2}{f_1 f_2}$ ,  $r = d$ ,  $s = 1 - \frac{d}{f_2}$ .

Foyers principaux et points oculaires d'un système de deux lentilles distantes de d:

$$F_{1} = f_{1} + \frac{f_{1}^{2}}{\Delta}, \quad F_{2} = f_{2} + \frac{f_{2}^{2}}{\Delta}, \quad \Delta = d - f_{1} - f_{2}$$
 § 14. 
$$O_{1} = -\frac{d}{1 - \frac{d}{f_{1}}}, \quad O_{2} = -\frac{d}{1 - \frac{d}{f_{2}}}$$

§ 15. Systèmes télescopiques

$$p = o$$
,  $V = s$ ,  $V_a = c = \frac{n_{a,1}}{s}$ ,  $V_{ax} = -\frac{s^2}{n_{a,1}}$ .

Système télescopique, formé de deux autres non télescopiques:

$$c = \cdots n_{a',1} \frac{p_2}{p_1}, \quad s = n_{a,a'} \frac{p_1}{p_2}$$

où 1 et a', a' et a sont les milieux extrêmes des deux systèmes.

- § 18. Puissance:  $V = p \frac{\xi_2}{\xi_2 \xi_2'}$ ;  $\xi_2$  et  $\xi_2'$ : distances de l'image et de la pupille de sortie au deuxième foyer principal.
- § 20.  $\varepsilon$  = valeur angulaire de la plus petite distance appréciable.  $\alpha$  = angle sous lequel la pupille d'entrée est vue du plan de visée.

Profondeur focale 
$$\frac{2 \varepsilon}{\omega V}$$
.

Profondeur d'accommodation 2  $An_{a,1}$   $\frac{1}{\dot{\mathbf{V}}^2}$ .

A = l'amplitude d'accommodation.

Rapport de la profondeur focale au diamètre du champ  $\frac{\varepsilon}{\alpha \cdot \beta}$   $2 \beta =$  diamètre du champ visuel dans l'espace de l'image. Rapport de la profondeur d'accommodation au diamètre du champ:  $\frac{An_{a.4}}{\mathcal{E}} \cdot \frac{1}{V}$ .

§ 21. Facteur de réduction dans les mesures à l'aide d'images optiques:  $\frac{1}{V_a} \frac{\zeta_1}{\zeta_2}$ .

 $V_a =$  grossissement angulaire dans la pupille de sortie.  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$ , distances de l'objet et de l'image à la pupille d'entrée. Facteur de réduction dans le cas;

- a). d'un faisceau télécentrique du côté de l'objet :  $\frac{1}{p\xi_2}$
- b). "
  image:  $\frac{\xi_1 p}{n_{a.4}}$

- § 22. Distance à laquelle on doit observer des images optiques afin d'obtenir l'impression exacte de perspective  $A=\zeta_2 \ V_a$ ;  $V_a=$  grossissement angulaire dans la pupille de sortie.
- § 23. Œil emmétrope:  $D_r=cD_1+pA_1,\ A_r=rD_1.$   $c=0.6635,\ p=-0.04828,\ r=15,494,\ s=0.$   $\xi_2=\frac{311.5}{x_1-13.74}\cdot$

Rayon du cercle de diffusion  $r \frac{\rho}{A}$ , A = distance de l'objet,  $\rho =$  diamètre de la pupille d'entrée = 2,26 mM.

§ 24. Œil accommodé pour la distance 152,2 mM.,  $\xi_2 = \frac{261.5}{x_1 - 12.13}$   $c = 0.6488, \ p = -0.05349, \ r = 15.200, \ s = -0.09986.$  Amétropie: s > 0 hypermétropie, s < 0, myopie.

Pouvoir réfringent de la lentille infiniment mince placée immédiatement en avant de l'oeil, et rendant emmétrope un oeil amétrope:  $p = -\frac{s}{r}$ ; pour une lentille placée à une distance d en avant de l'oeil  $p = -\frac{n_{a,1}}{r+sd}$ .

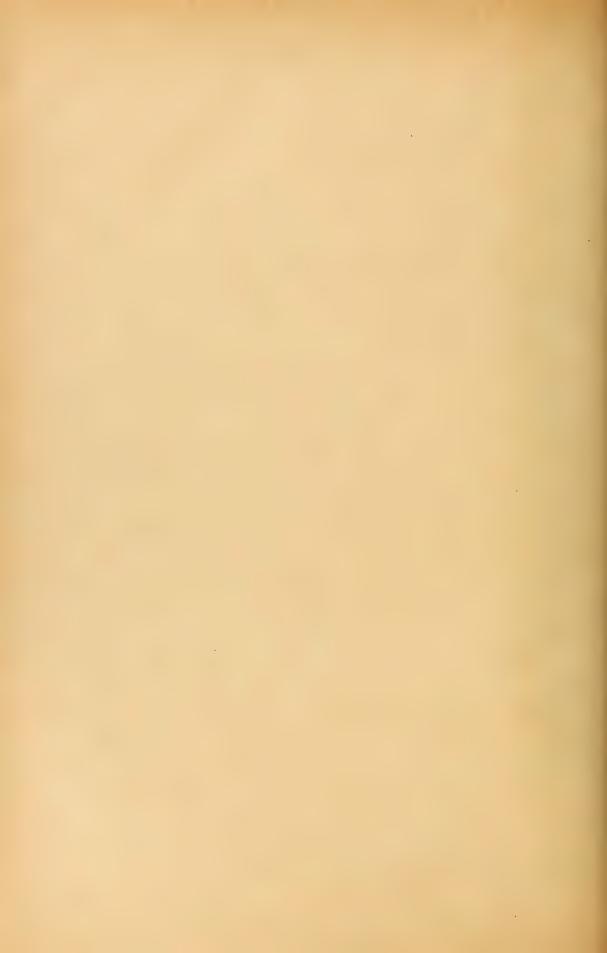
#### ERRATA.

Page 14, lignes 13 et 19, lisez symétrie au lieu de symmétrie.

.. 17, ligne 1, lisez  $\frac{n_{aA}}{V}$  au lieu de  $\frac{V}{n_{aA}}$ .

.. 39, ligne 26, lisez réfringente au lieu de réfringante.





# Over peroxy-azijnzuur zilver en, als vervolg, over peroxy-zwavelzuur zilver

(Zevende Verhandeling)

DOOR

### E. MULDER.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE).

DEEL VII. N°. 6.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
September 1900.



# Over peroxy-azijnzuur zilver en, als vervolg, over peroxy-zwavelzuur zilver

(Zevende Verhandeling)

DOOR

### E. MULDER.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE).

AMSTERDAM, JOHANNES MÜLLER. 1900.



# Over peroxy-azijnzuur zilver

en, als vervolg,

## over peroxy-zwavelzuur zilver

DOOR

### E. MULDER.

(Zevende Verhandeling).

Een voortgezette studie der electrolyse van azijnzuur zilver maakt het grootste gedeelte uit dezer Verhandeling. Als eerste voorbeeld der electrolyse van een zilverzout met een organisch zuur, op de wijze als die van salpeterzuur zilver en zwavelzuur zilver, is de electrolyse van azijnzuur zilver wel waard, om met zorg te worden nagegaan; ook met 't oog op de classieke reactie van Kolbe (zie de voorgaande Verhandeling), die daarvan wellicht een parallelle of secondaire reactie uitmaakt. Want men heeft hier waarschijnlijk te maken met een moleculaire verbinding van zilverbioxyde met een zilverzout van een organisch oxy-zuur, en mogelijk van azijnzuur. Het zou toch altijd kunnen wezen, en zoo ook in overeenkomstige gevallen, dat het zuur van het oorspronkelijke zilverzout wordt omgezet in een ander zuur, als gevolg eener oxydatie. En het is wel goed, daaraan onmiddellijk toe te voegen, dat een studie in dien zin groote bezwaren oplevert, en veel tijd zal vereischen, alvorens men in staat zal wezen, feiten te doen kennen, die genoegzaam vaststaan, voor zooverre de samenstelling betreft, en bijgevolg de formule, waarbij men vooral 't oog heeft op de structuurformule van het zwarte product van electrolyse. Zoo moet men kunnen beschikken over een uitgewerkte analyse van het zilverzout, dat in oplossing treedt, wanneer het lichaam,

waarvan sprake is, met water wordt behandeld (maar zulk een analyse vordert een hoeveelheid stof, die vooreerst niet zou te bereiken zijn dan ten koste van een groot aantal Bereidingen, bij elkander te voegen). Want, zooals reeds werd opgemerkt, zou het zilverzout een afgeleide kunnen zijn van het azijnzuur zilver, door oxydatie gevormd. Er werd evenwel aangetoond, dat dit zout oplosbaar is (zie de vorige Verhandeling), en zonder er een analyse van te hebben gedaan, weet men bij gevolg reeds, dat het geen koolzuur zilver is, enz.. Overigens is het duidelijk, dat gezegde omzetting niets wijzigt met betrekking tot de hoofdzaak, die ons bezighoudt, te weten het bestaan van een peroxy-zuur zilver van anorganische en organische zuren ("zuur" in de plaats tredende van zwavelzuur, salpeterzuur, azijnzuur, enz.).

Behalve het zooeven genoemde, zullen in 't volgende eenige gegevens worden medegedeeld met betrekking tot de voortgezette studie van peroxy-zwavelzuur zilver, waarvan vooral de bereidingswijze nog vatbaar is voor een noemenswaardige verbetering. In de eerste plaats evenwel zal men handelen over de electrolyse van azijnzuur zilver, en vooral over het zwarte product daarbij gevormd.

Vervolg der voorloopige analyse  $^1$ ) van de Bereidingen  $N^{\circ}$ . 5, 7, 8, 9, 10, 11 en 12, te zamen genomen. Het terugblijvende van het eerste uittrekken met water (bij gewone temperatuur), werd andermaal met water behandeld (onder overigens gelijke omstandigheden), aangezien wat zilverbioxyde was mêegevoerd, met het doel een uitkomst te hebben, die meer correct is (en toch zonder te filtreeren; met 't oog op de beperkte hoeveelheid stof), in de eerste plaats met betrekking tot de quantitatieve bepaling van het oplosbare zilverzout (als ontledingsproduct van het peroxy-azijnzuur zilver). Achtereenvolgens werd gevonden:

	te zamen :
$1^{\mathrm{ste}}$ maal $0.022~\mathrm{gr}$ .	0.022 gr.
2 0.0014	0.0234
3 0.0003	0.0237

, of 20.98 proc. aan opgelost zilverzout. Er bleef onopgelost 0.0004 gr., dat maakt: 0.0237 gr. + 0.0004 gr. = 0.0241 gr. (zijnde in den aanvang 0.0239 gr., dus een verschil gevende van 0.0241 gr. - 0.0239 gr. = 0.0002 gr.).

Bereiding eener nieuwe hoeveelheid der zwarte verbinding, als product

<sup>1)</sup> Zie de vorige Verhandeling.

der electrolyse van azijnzuur zilver; en wel ter analyse. Er werd uitgegaan van dezelfde oplossing van azijnzuur zilver, welke reeds vroeger had dienst gedaan bij de bereidingen. Deze oplossing was niet meer in contact met een overmaat van vast azijnzuur zilver, zooals dat in 't begin het geval was, terwijl de concentratie was verminderd als gevolg der electrolyse, en deze vele malen plaats vond; ook was het met opzet, dat thans met een niet verzadigde oplossing werd gewerkt (zie later). Met iedere nieuwe bereiding werd dikwerf bij het gebruikte zilveroxyde wat versch oxyde gedaan (van den aanvang der bereidingen af, wat koolzuur zilver bevattende), en wel zóólang, tot de hoeveelheid te groot zou geworden zijn voor het filtrum (zijnde genoegzaam van eenzelfde grootte). Nog werd steeds gebruik gemaakt van het kleine glazen schaaltje (waarmede begonnen was bij Bereiding N° 10; zie de voorgaande Verhandeling).

Over de Bereidingen  $N^{\circ}$  13,  $N^{\circ}$  14,  $N^{\circ}$  15 en  $N^{\circ}$  16. De volgende opgave geeft terug de opbrengst van genoemde vier Bereidingen, maar tevens eenige andere gegevens, geplaatst onder letters, waarvan de beteekenis elders werd medegedeeld (zie de voorgaande Verhandeling):

а	ь	c	d	e	f	g
N° 13	3	0.0294 gr.		0.0249 gr.	0.0249 gr	
N° 14	3	0.0381	0.0248  gr.	0.0352	0.06	$[0.0001{ m gr.}]$
N° 15	3	0.0304	0.0599	0.0275	0.0874	0.0001
N° 16	3	0.0653	0.0874	0.0597	0.1471	

Een vergelijking van deze reeks met de eerste <sup>1</sup>) toont een verbetering aan voor zooverre betreft de opbrengst, die betrekkelijk nog al goed is. Het is evenwel nog uiterst moeilijk, daarvan de reden te leeren kennen, zooals trouwens duidelijk is, in aanmerking genomen, dat men zich nog oefent, om de bereiding meer en meer meester te worden, en wel door vele reeksen van Bereidingen te maken. Zelfs, zonder het te willen, brengt men aldus kleine wijzigingen aan, die vaak meer of minder verbeteringen zijn. Toch is het een feit, dat de concentratie in den aanvang bedroeg 10.28 gr.

<sup>1)</sup> Zie verh. der K. A. v. Wetenschappen te Amsterdam, 1e sectie, Dl. VII. No. 2, p. 39.

actie is mogelijk, hetzij dat zij geheel geschiedt, hetzij ten deele; en als gevolg dezer oxydatie, zal een ander zilverzout optreden (namelijk het zout van een ander zuur, afgeleid van azijnzuur). Ook vond men het tamelijk waarschijnlijk, dat het gedeelte der stof, hetwelk nog niet was ontleed, dit wel zou worden als gevolg der verschillende behandelingen later met water (tevens bij gewone temperatuur), al zou daaronder de quantitatieve bepaling der "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" in juistheid lijden. Maar zelfs aldus werkende, zou men wellicht toch eenige oxydatie niet kunnen voorkomen in gemelden zin, daar de zwarte stof is van endothermischen aard, wat betreft het ontstaan. En de energie, die vrij komt, zou van een betrekkelijk groote spanning kunnen zijn, en als gevolg daarvan gemakkelijk een oxydeeren kunnen teweeg brengen van het azijnzure zout, namelijk bij aanwezigheid van water. De analyse alléén zou in staat zijn, om ons daarvan op de hoogte te brengen. Zooals bij het verrichten der eerste analyse, werd een weinig zwarte stof medegevoerd bij decanteeren, en bijgevolg zal de hoeveelheid van 0.0292 gr. waarschijnlijk te hoog zijn (al werd de stof omgekristalliseerd, evenwel zonder te filtreeren). Dit maakt, berekend op 100 gew. d. der zwarte verbinding, 19.89 p. c. aan azijnzuur zilver (daarlatende, of het oorspronkelijke zout werd omgezet, hetzij ten deele, hetzij geheel). De hoeveelheid "gemakkelijk vrijkomende zuurstof' (van oxy-azijnzuur zilver, verondersteld deel uit te maken der zwarte electrolytische stof, namelijk van peroxy-azijnzuur zilver) is 0.0056 gr., overeenkomende met 3.8 p. c.. De som dezer twee samenstellende bestanddeelen is bijgevolg: 19.89 + 3.8 =23.69 p. c., zoodat er over blijft voor het zilverbioxyde 76.31 p. c. (zijnde 100 - 23,69 = 76.31). Bijgevolg is de samenstelling der zwarte stof dan:

zilverbioxyde 76.31
azijnzuur zilver (voorloopig aangenomen) 19.89
"gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (van oxyazijnzuur zilver), en mogelijk water, enz. 1). 3.8
100.

Zooals reeds boven gezegd, 19.89 p. c. is wellicht iets te hoog, en bijgevolg 76.31 p. c. te laag.

Er deed zich eenige abnormaliteit voor, daarin bestaande, dat het terugblijvende, bedragende 0.1017 gr., vermeerderd met 0.0313 gr.

<sup>&#</sup>x27;) Zie deze Verhandeling, pag. 26, 28.

van het zout (vóór omkristallisatie) = 0.133 gr. een "te groot verschil aanbood met 0.1417 gr. (zie vroeger), namelijk van 0.0087 gr., waarvan op 't oogenblik geen verklaring zou kunnen gegeven worden, aangezien nog maar alleen de eerste stap werd gedaan op dit onbekende gebied, namelijk wat betreft de noodige kennis, om voldoende te kunnen dringen in de structuur van het zwarte lichaam. En het zou niet minder dan voorbarig wezen, thans te trachten, daarvan de oplossing te geven, aangezien de vereischte gegevens bijkans geheel ontbreken. Men begrijpt overigens, dat zich water zou kunnen vormen, en kooldioxyde, als gevolg van oxydatie (zij dit ook ten koste van zilverbioxyde), zonder te spreken van de "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" van het oxy-azijnzuur zilver, dat misschien nog niet geheel was ontleed. Ook is niet buitengesloten eenige bron van fouten, die alleen door nieuwe analysen zou te vinden zijn.

Zonder zich nog veel in te laten met de formule van peroxy-azijnzuur zilver, is het genoegzaam onmogelijk niet te trachten, zich eenig denkbeeld te vormen van de structuur dezer verbinding. En, daarin aannemende de aanwezigheid van azijnzuur zilver (nog te bewijzen), zou voorloopig voor de samen stelling kunnen genomen worden:

$$3 Ag_2 O_2$$
,  $CH_3$ ,  $CO$ ,  $O$   $Ag$ ,  $2 O$ :

zilverbioxyde		78.89
azijnzuur zilver		17.71
"gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (van	oxy-	
azijnzuur zilver).	٠	3.4
	]	100.

Vergelijking tusschen het peroxy-azijnzuur zilver en het peroxy-salpeterzuur zilver. Al dadelijk is azijnzuur een éénbasisch zuur als salpeterzuur. Maar daarenboven is het mol. gew. van azijnzuur zilver  $(CH_3\ CO.\ O\ Ag)$  ongeveer hetzelfde als dat van salpeterzuur zilver  $(N\ O_2.\ O\ Ag)$ , want men heeft:

$$CH_3$$
. CO.  $OAg = 166.5$   
  $NO_2$ .  $OAg = 169.55$ .

Voor de formule van peroxy-salpeterzuur zilver was gegeven:  $3 Ag_2 O_2$ .  $N O_3 Ag$ . 2O, dus veel analogie bezittende met de formule, zeer voorloopig gegeven, voor peroxy-azijnzuur zilver, zijnde

deze:  $3 Ag_2 O_2$ .  $CH_3$ . CO. O Ag. 2O. En wat de samenstelling betreft, zoo heeft men:

$3 Ag_2 O_2$ . $NO_2$ . $OAg$ . $2 O$ : $3 Ag_2 O_2$ .	$CH_3$ . $CO$ .	OAg. 20
zilverbioxyde	78.64	78.89
zilverzout	17.98	17.71
"gemakkelijk vrijkomende zuurstof"	,	
(van het oxy-zilverzout)	3.38	3.4
	100.	100.

Zooals reeds werd opgemerkt, is het gehalte aan zilverzout van het peroxy-azijnzuur zilver blijkbaar te hoog bevonden, in de eerste plaats daarop lettende, dat de zeer beperkte hoeveelheid aan stof een filtreeren niet wel toeliet 1), en bijgevolg het zilverbioxyde te laag aangegeven. Evenwel zou een ernstige bespreking nog voorbarig zijn, ook met 't oog op het niet verklaard verschil, waarvan vroeger sprake was, zie pag. 9. Men zou nog verscheiden aanmerkingen kunnen maken, wat betreft het gehalte der zwarte stof aan "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (van oxy-azijnzuur zilver), die b.v. de theoretische hoeveelheid zou te boven gaan. Dit nu zou niet normaal wezen, en in tegenspraak met hetgeen vroeger is gezegd (toen werd gehandeld over peroxy-salpeterzuur zilver en peroxy-zwavelzuur zilver), maar het geldt hier een ander geval. In de eerste plaats is de hoeveelheid beschikbare stof betrekkelijk te klein, om numerique uitkomsten te verwachten, die tamelijk nauwkeurig zouden zijn; en, dat van niet minder belang is, de zwarte stof kan ten deele ontleed zijn, vooral bij het werken met zulke kleine hoeveelheden. Ook mag niet worden vergeten, dat het handelt in het onderhavige geval, over een zout met een organisch zuur; en, vooral op dit oogenblik, ontbreken nog de gegevens, om te weten te kunnen komen, wat er plaats heeft, wanneer de "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" los komt. Zoo weet men nog niet, of het zilverzout (met water uitgetrokken) wel is azijnzuur zilver (de oplosbaarheid maakt dit overigens niet onwaarschijnlijk). Maar gelukkig wil het voorkomen, dat het gewenschte doel meer en meer wordt benaderd; en het is reeds iets, van zich eenig denkbeeld te kunnen maken omtrent de samenstelling en de structuurformule van een lichaam,

<sup>&#</sup>x27;) Zie: Verhand. d. Kon. Akad. v. W. te Amsterdam (Eerste Sectie), Deel VI. N° 1. pag. 18.

dat in den aanvang optrad in een hoeveelheid zóódanig gering, dat ieder onderzoek onmogelijk scheen te zijn.

Bereiding  $N^{\circ}$  17,  $N^{\circ}$  18,  $N^{\circ}$  19 en  $N^{\circ}$  20. Bereiding  $N^{\circ}$  17. Bij het zilveroxyde, dat reeds had gediend, werd gedaan een hoeveelheid van ongeveer 20 gr. (bevattende trouwens eenig koolzuur zilver). Bereiding N° 18. Er werd geen nieuwe hoeveelheid zilveroxyde toegevoegd (namelijk bij het reeds gebruikte). Een deel der zwarte stof was afgezet buiten het glazen schaaltje bij de electrolyse, dat beteekent, dat dit verloren is voor de analyse, en hetzelfde greep vroeger plaats bij de andere Bereidingen. Om die reden werd de anode wat meer geplaatst in het midden van het glazen reservoir, en meer nabij de schroef van Archimedes. Ook geschiedde het wasschen op een andere wijze, in zooverre als dit plaats had in een bekerglas (terwijl dit tot dusverre geschiedde in een glazen schaaltje), met het doel, zoo weinig mogelijk stof te verliezen. Alhoewel de opbrengst deze laatste wijziging schijnt te rechtvaardigen (de concentratie kan tevens een der factoren uitmaken), de analyse daarentegen schijnt deze wijziging in het wasschen niet te wettigen; en het is duidelijk, dat eerder de hoedanighaid dan de hoeveelheid van overwegend belang is. Bereiding N° 19 en N° 20. Er werd geen nieuwe hoeveelheid zilveroxyde toegevoegd, omdat de hoeveelheid, die reeds dienst had gedaan, toereikende was. Er bevond zich na de bereiding, betrekkelijk weinig zwarte stof buiten het glazen schaaltje (terwijl overigens werd te werk gegaan als het geval was bij Bereiding N° 18).

De volgende opgave (zie pag. 5) bevat een overzicht der vier laatste Bereidingen, waarvan een analyse is gedaan, te weten van deze vier zamen genomen, dus bijgevolg gedaan in hetzelfde reageerbuisje:

а	В	C	d	c	f	g
N° 17	3	0.0519 gr.		0.0468 gr.	0.0468 gr.	
N° 18	3	0.0843	0.0468 gr.	0.0774	0.1242	
N° 19	3	0.1102	0.1242	0.1031	0.2273	
N° 20	3	0.0843	0.2272	0.075	0.3022	0.0001 gr.

De opbrengst is dus vermeerderende, en dat wel, zonder het aanbrengen van noemenswaardige veranderingen in de wijze van bereiding, maar alleen van kleine wijzigingen.

Het is in 't belang der analyse, wanneer de zelfontleding langzaam plaats heeft (noodwendig bij afwezigheid van water). Daarvan kan men zich overtuigen door de waarde, die zich bevindt onder g (zie overigens later, voor zooverre het geval betreft, dat ons bezighoudt). Ook in verband met het verschil in tijd tusschen de weging onder f, zij dit van 0.0468 gr. en 0.2273 onder f, welke 14 dagen bedraagt, en die onder f van 0.2273 gr. en onder d van 0.2272 gr., die zijnde van 11 dagen, dus een verlies vertegenwoordigende van 0.0001 gr. in 25 dagen op 0.2273 gr. zwarte stof (Bereiding N° 20 is daarbij per se niet begrepen). De hoeveelheid stof in de reageerbuis bedroeg bij gevolg 0.3022 gr. +0.0001 gr. =0.3023 gr.. Er werden 2 c. c. water bij gedaan, terwijl men het geheel liet staan (bij gewone temperatuur), tot zich geen gasbellen meer vertoonden. De buis werd toen geplaatst onder een vacuum-exsiccateur; er bleef terug 0.2988 gr., dus een verschil gevende van 0.3023 gr. - 0.02988 gr. = 0.0035 gr. of 1.1 proc.. De "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (van oxy-azijnzuur) was waarschijnlijk grootendeels reeds vrijgekomen, alvorens de stof aan een analyse werd onderworpen. Thans werd een dubbele hoeveelheid water toegevoegd, dus 4 c.c. (met 't oog op de beperkte oplosbaarheid van het zilverzout) bij het terugblijvende, dat azijnzuur zilver kan wezen, terwijl men andermaal het geheel liet staan (bij gewone temperatuur); er kwamen nog eenige gasbellen vrij. De massa had de eerste maal reeds 26 dagen gestaan, en ditmaal 28 dagen, terwijl het verlies niet meer bedroeg dan 0.002 gr.. De som is derhalve die van 0.0037 gr., dat slechts bedraagt 1.22 proc. Het besluit blijft dus hetzelfde (zie boven). Bij de massa werden overigens 4 c. c. water gedaan en te werk gegaan als naar gewoonte, namelijk aanvankelijk verhit tot en bij 60°—70°, en daarna tot en bij 70°—80°. Er had een toename plaats in gewicht van slechts 0.0001 gr., anders gezegd, er had geen noemenswaardig verschil plaats gevonden. Alles te zamen genomen, bedraagt het verlies dus 0.0036 gr. (zijnde 0.0037 gr. — 0.0001 gr.) of 1.19 proc.. Dit resultaat is verre van gunstig, en zooals reeds zooeven gezegd, moet voor 't oogenblik worden aangenomen, dat de grootste hoeveelheid "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (van het oxy-azijnzuur zilver) reeds was ontweken, alvorens tot de analyse werd overgegaan. Er is reden te veronderstellen, dat de hoeveelheid waschwater, die veel meer bedroeg dan tot dusverre, te groot was in verhouding tot de zeer geringe hoeveelheid aan zwarte stof.

Een hoeveelheid van 2 c. c. der zilveroplossing, nadat Bereiding

N° 20 was afgeloopen, gaf 0.01 gr. aan zilverzout of 5 gr. op één liter (terwijl de concentratie in den aanvang was ongeveer 10 gr., zijnde toen de oplossing verzadigd).

Met water behandeld bij gewone temperatuur, werd achtereenvolgens gevonden:

		te zamen:
1 <sup>ste</sup> maal	0.0238 gr.	0.0238 gr.
2	0.0124	0.0362
3	0.0024	0.0386
4	0.0012	0.0398
5	0.0006	0.0404
6	0.0009	0.0413
7	0.0003	0.0416.

Het terugblijvende bedroeg 0.2595 gr., namelijk aan zilverbioxyde. De som van 0.0416 gr. en 0.2595 gr. is 0.3011 gr.; er werd gevonden 0.2983 gr. (zie vroeger), dat een verschil geeft van 0.0028 gr..

Na te worden omgekristalliseerd, werd gevonden:

		te zamen:
1 <sup>ste</sup> maa	l 0.0242 gr.	0.0242 gr.
2	0.0111	0.0353
3	0.0012	0.0365
4	0.0002	0.0367
5	0.0001	0.0368.

Ditmal bedroeg het terugblijvende 0.0059 gr. (er werd niet gefiltreerd); dat geeft: 0.0368 gr. + 0.0059 gr. = 0.0427 gr., en 0.0427 gr. - 0.0416 gr. = 0.0011 gr..

Berekend voor 0.0368 gr., geeft dit op 0.3023 gr. stof aan zilverzout 12.17 p. c., zijnde de samenstelling op 100 gew. d.:

	11
zilverbioxyde	86.61
zilverzout	12.17
"gemakkelijk vrijkomende zuurstof", enz.	1.22

Deze analyse is veeleer als mislukt te beschouwen.

Nieuwe reeks van Bereidingen. Bereiding N°. 21. Er werd een nieuwe hoeveelheid zilveroxyde gedaan bij die, waarvan men zich bediende in voorgaande proeven (welk laatste een noemenswaardige hoeveelheid koolzuur zilver bevatte). Ten einde een oplossing te hebben, die betrekkelijk sterk alkalisch is en homogeen, liet men den toestel (te weten de schroef van Archimedes) twee dagen (dag en nacht) werken, vóór dat electrolyse plaats had. De anode was zeer digt geplaatst bij de schroef; en, zooals bekend, in het kleine schaaltje (waarvan reeds vroeger bij eenige bereidingen werd gebruik gemaakt). Ook geschiedde het wasschen opnieuw in dit kleine schaaltje, en verliet men bijgevolg de laatstelijk aangebrachte wijziging (zie de Bereidingen N°. 18, 19 en 20). Men wilde namelijk liever betrekkelijk veel verliezen aan zwarte stof, dan kans hebben, dat de stof ten deele werd ontleed onder den invloed eener te groote hoeveelheid waschwater. Door te wasschen in het kleine schaaltje, gaat de zeer fijn verdeelde stof grootendeels verloren, en is er meer kans, een zuiverder product in handen te hebben, dat bijgevolg ook minder aanrakingspunten zal bieden aan het water, aangezien de stof digter is. De opbrengst was die van 0.146 gr. (na te zijn overgebracht in een reageerbuis van veel grooter afmeting dan die vroeger gebruikt). Overigens verliest men aan zwarte stof, zoowel bij het overbrengen, als in 't begin bij het wasschen.

Bereiding  $N^{\circ}$ . 22. De opbrengst bedroeg 0.0927 gr., terwijl dezelfde weg werd gevolgd.

Bereiding  $N^{\circ}$ . 23. De opbrengst strekte zich uit tot 0.1137 gr.. Een overzicht betreffende deze drie Bereidingen vindt men in de volgende opgave (zie vroeger, overeenkomstige gegevens):

a	В	c	d	e .	f	g
N° 22	3	0.155 gr. 0.104 0.1137	0.1458	0.146 gr. 0.0927 0.1012	0.2385	

De stof (bijgevolg bedragende in het buisje 0.3393 gr.) werd met water behandeld (zijnde 4 c. c.), en aanvankelijk verhit bij 60°—70°,

vervolgens bij 70°-80°. Daarna werd de buis geplaatst onder een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur alleen); het terugblijvende was 0.3247 gr.. De hoeveelheid stof bedroeg: 0.3393 gr. +0.0006gr. = 0.3399 gr., en bijgevolg vindt men voor het verschil in gewicht, als gevolg der behandeling met water, 0.3399 gr. — 0.3247 gr. = 0.0152 gr. of 4.47 proc., voorloopig toe te schrijven aan vrijgekomen zuurstof. Met een enkel woord zij vermeld, dat de gasbelletjes zich vereenigen tot groote bellen, die van tijd tot tijd aan de oppervlakte der vloeistof ontsnappen; zoo ongeveer, als men dat waarneemt, alhoewel in mindere mate, bij de eerste phase der ontleding van het peroxy-zwavelzuur zilver en peroxy-salpeterzuur zilver. Na gestaan te hebben onder een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur; en natrium, dat aanvankelijk aan de lucht was blootgesteld onder een gewonen exsiccator), bleef het gewicht onveranderd. Er werd 3 c. c. water bij gedaan, met het doel, het zilverzout uit te trekken, waarvan het gewicht achtereenvolgens was:

		alles te zamen
1 <sup>ste</sup> maal	$0.0385~\mathrm{gr}.$	$0.0385~\mathrm{gr}.$
2	0.0078	0.0463
3	0.0023	0.0486
4	0.0013	0.0499
5	0.0006	0.0505
6	0.0004	0.0509
7	0.0004	0.0513.

Toen de massa met water was uitgetrokken, bleef het zilverbioxyde  $(Ag_2 \ O_2)$  terug, zij dit  $0.2739 \ \mathrm{gr.}$ , dat met  $0.0513 \ \mathrm{gr.}$  de som uitmaakt van  $0.2739 \ \mathrm{gr.} + 0.0513 \ \mathrm{gr.} = 0.3252 \ \mathrm{gr.}$ ; terwijl hetgeen terug bleef, na uittreden der "gemakkelijk vrijkomende zuurstof," bedroeg  $0.3247 \ \mathrm{gr.}$ , dus een verschil aanwijzende van  $0.3252 \ \mathrm{gr.} - 0.3247 \ \mathrm{gr.} = 0.0005 \ \mathrm{gr.}$ .

De hoeveelheid vrijgekomen zuurstof bedraagt 0.0152 gr. en men zou de som kunnen nemen van 0.3252 gr. (zie boven) en 0.0152 gr., zijnde: 0.3252 gr. + 0.0152 gr. = 0.3404 gr. Deze som nu moet gelijk wezen aan de hoeveelheid zwarte stof, die ter analyse werd genomen, dus aan 0.3399 gr.; zoodat zich het verschil voordoet van 0.3404 gr. — 0.3399 = 0.0005 gr., zooals dat, boven gegeven. In den grond is het namelijk volkomen hetzelfde, want de "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" werd indirect bepaald (dat wil zeggen, door het verschil in gewicht te nemen vóór en na behandeling met water).

Omgekristalliseerd, werd achtereenvolgens gevonden:

		te zamen:
1 <sup>ste</sup> maal	0.0404 gr.	0.0404 gr.
2	0.0069	0.0473
3	0.0012	0.0485
4	0.0008	0.0493
5	0.0005	0.0498
6	0.0003	0.0501
7	0.0002	0.0503.

Er bleef terug  $0.0014~\rm gr.$ , terwijl men heeft:  $0.0503~\rm gr.+0.0014~\rm gr.=0.0517~\rm gr.$  en  $0.0517~\rm gr.-0.0513~\rm gr.=0.0004~\rm gr.$  (zie een weinig vroeger met betrekking tot de waarde van  $0.0513~\rm gr.$ ). De waarde van  $0.0503~\rm gr.$  geeft  $14.79~\rm proc.$  voor het zilverzout. Daar de som is van 14.79~+4.47~=19.26, blijft er over voor het zilverbioxyde:  $100~-19.26~=80.74~\rm proc.$ , en de geheele samenstelling van het product van electrolyse is bijgevolg op  $100~\rm gew.$  d.

	III
zilverbioxyde	80.74
zilverzout	14.79
"gemakkelijk vrijkomende zuurstof"	
(en mogelijk ook water, enz. ¹)	4.47
	100.

Een nieuwe reeks van Bereidingen. Bereiding  $N^{\circ}$ . 24. Er werd een nieuwe hoeveelheid zilveroxyde gevoegd bij diegene, welke reeds dienst had gedaan. Men was daarenboven genoodzaakt, om 100 c c. water te doen bij de oplossing, ten einde de vereischte hoeveelheid te hebben. Bereiding  $N^{\circ}$ . 25. Ook thans werd versch zilveroxyde bijgedaan, en 50 c. c. water bij de oplossing. Bereiding  $N^{\circ}$ . 26. Er werd noch zilveroxyde noch water toegevoegd. Bereiding  $N^{\circ}$ . 27. Er werd versch zilveroxyde bijgedaan, en 50 c. c. water. Bereiding  $N^{\circ}$ . 28. Geen zilveroxyde werd toegevoegd, maar wel 50 c. c. water.

<sup>1)</sup> Zie deze verhandeling, pag. 26, 28.

, De	volgende	Tabel	bevat	de	gegevens,	zooals	dit	vroeger	werd
gedaar	1:								

a	В	c	· d	e	f	g
N° 24 N° 25 N° 26 N° 27 N° 28	3 4 3 3	0.0942 gr. 0.0836 0.0868 0.0743 0.053	$\begin{vmatrix} 0.0851 \text{ gr.} \\ 0.1622 \\ 0.24 \end{vmatrix}$	$0.0781 \\ 0.0658$	0.1622 $0.2403$	 0.0003 gr 0.0004

De concentratie was op den duur zeer gering geworden, en, bepaald na bereiding N°. 28, werd gevonden in 4 c. c. der oplossing van azijnzuur zilver, 0.01 gr. aan dit zout, dus 2.5 gr. in één liter (een bij ongeveer 20° verzadigde oplossing bevat ongeveer 10 gr. van dit zout in één liter). De kristalvorm beantwoordde nog steeds aan dit lichaam, dat bij gevolg niet is veranderd onder den invloed der electrolyse in die lange periode van vele weken, zijnde dag en nacht, alles te zamen genomen.

Er werd thans verhit met water. Het waterbad en de reageerbuis waren omgeven (en voortaan altijd) met een cylinder van plaatijzer, daartoe speciaal ingericht, namelijk met het doel, om alles zooveel mogelijk af te sluiten van het licht, voor zooverre dit op doelmatige wijze is te bereiken. Daarna geplaatst onder een vacuum-exsiccator bleef terug  $0.3356~\rm gr.$  Aangezien de hoeveelheid aan zwarte stof bedroeg  $0.3522~\rm gr. + 0.0007~\rm gr. = 0.3529~\rm gr.$  is dus het verlies:  $0.3529~\rm gr. - 0.3356~\rm gr. = 0.0173~\rm gr.$  of  $4.9~\rm proc.$  (zie de voorloopige analyse in de voorgaande Verhandeling, zoomede de andere vroegere analysen).

Het terugblijvende, in hoeveelheid 0.3356 gr., werd achtereenvolgens uitgetrokken met 3 c. c. water bij gewone temperatuur, gevende:

				te zamen:	
Lste	maal	0.0393	gr.	0.0393	gr.
2		0.0104		0.0497	
3		0.0016		0.0513	
4		0.001		0.0523	
5		0.0007		0.053	
6		0.0004		0.0534	
7		0.0003		0.0537.	

Het terugblijvende bioxyde bedroeg  $0.2823~\mathrm{gr.}$ . Voor het bioxyde + zilverzout werd gevonden  $0.3356~\mathrm{gr.}$ , en  $0.0537~\mathrm{gr.}$  voor het zout, zijnde de som  $0.2823~\mathrm{gr.}+0.0537~\mathrm{gr.}=0.336~\mathrm{gr.}$ , dus een verschil gevende van  $0.336~\mathrm{gr.}-0.3356~\mathrm{gr.}=0.0004~\mathrm{gr.}$ . Bij omkristallisatie der hoeveelheid  $0.0537~\mathrm{gr.}$  werd gevonden:

		te zamen:			
1 <sup>ste</sup>	maal 0.0442 gr.	0.0442 gr.			
2	0.0067	0.0509			
3	0.0013	0.0522			
4	0.0002	0.0524			
5	0.0001	0.0525.			

Er bleef terug 0.0015 gr., dus heeft men 0.0525 gr. + 0.0015 gr. = 0.054 gr. en 0.054 gr. - 0.0537 gr. = 0.0003 gr.. De hoeveelheid 0.0525 gr. komt overeen met 14.87 proc. aan zilverzout; en bij gevolg is de samenstelling van IV:

	IV	
zilverbioxyde	80.23	(indirect)
zilverzout	14.87	
"gemakkelijk vrijkomende zuurstof" enz. ¹)	4.9	

100.

Concentratie en opbrengst. Tot nog toe werd gewerkt met dezelfde oplossing, waarvan het gehalte al kleiner en kleiner werd. Thans wilde men werken met een versche oplossing van een bekende concentratie. Bereiding N°. 29. De oplossing had lang gestaan met azijnzuur zilver in overmaat; dit geschiedde overigens in den winter. Alvorens de electrolyse plaats had, liet men den toestel twee dagen (dag en nacht) werken (slechts kon de electrische stroom niet doorgaan). De electrolyse hield drie dagen aan (dag en nacht). Men volgde den gewonen weg, en het product werd gewasschen in het kleine schaaltje enz.. De opbrengst bedroeg slechts 0.0186 gr., dus al zeer weinig, maar in overeenstemming met de uitkomsten der eerste Bereidingen (zie de voorgaande Verhandeling). Het zilveroxyde was meer samenhangend (wel als gevolg van azijnzuur zilver in de massa afgezet); en na de electrolyse was de oplossing iets meer zuur van reactie dan vroeger.

Een hoeveelheid van 2 c. c. na de electrolyse gaf na verdampen 0.015 gr. aan azijnzuur zilver, zij dit 7.55 gr. in een liter (zie boven).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Zie deze Verhandeling pag. 26, 28.

Concentratie en ontleding der oplossing. De vermindering in concentratie als gevolg der electrolyse (zie vroeger), schijnt vreemd en niet vatbaar voor een verklaring. Het azijnzuur toch, door electrolyse vrijgekomen, is bijkans onmiddellijk geneutraliseerd door zilveroxyde (dat trouwens wat koolzuur zilver bevat); men zou zeggen, en met recht, dat de concentratie slechts (genoegzaam) onmerkbaar zou moeten veranderen, aangezien alleen het afzetsel aan de anode daartoe aanleiding zou kunnen geven, en dit bedraagt zeer weinig. Neemt men evenwel aan, dat te gelijkertiid een tweede reactie intreedt, b. v. bij wijze van een parallelle reactie (zie later), onder destructie van azijnzuur (te weten, azijnzuur zilver), dan is er een verklaring van gegeven, wanneer namelijk tevens wordt aangenomen, dat deze tweede reactie het wint van de eerste, wat betreft de hoeveelheid, die wordt ontleed. Door deze tweede reactie is waarschijnlijk de vorming van afzetsel herleid tot een zóódanige hoeveelheid, dat de studie er van, meer of min wordt bemoeilijkt, zoo niet meer.

Bereiding  $N^{\circ}$ . 30. Dezelfde weg werd gevolgd, alleen was de oplosssing minder sterk, want er waren 250 c. c. water gedaan bij 750 c. c. der oplossing (zijnde deze laatste verzadigd). De opbrengst beantwoordde niet aan hetgeen wellicht zou kunnen verondersteld worden met 't oog op de uitkomsten vroeger verkregen, daar deze 0.0131 gr. niet te boven ging (dus nog minder bedroeg dan die van Bereiding N°. 29), dus zoo ongeveer het minimum vertegenwoordigt van al de Bereidingen tot nog toe. En toch waren de Volt's en Ampère's ongeveer hetzelfde gebleven (zooals trouwens in den regel het geval is met een thermo-electrische batterij); ook was er niets te bemerken van eenige wijziging in toestel, enz.. Dus is de gevolgtrekking, dat er waarschijnlijk nog een andere factor is (die de opbrengst regelt), dan die der concentratie, en dat deze andere factor niet onwaarschijnlijk is te zoeken in deze of geene wijziging der electrolytische oplossing van het azijnzuur zilver; en dat er tijd wordt vereischt, om die verandering te volbrengen.

Overzicht.

$N^{0}$ .	Dagen.	Gewicht horloge- glas.	Gewicht buisje.	Water bij- gedaan	Concentratie.	Zilveroxyde bijgedaan.	Aanmerkingen.	Maand.
5	3	0.011	0.008			22 gr. van 89 %	(koolz. zilver bevat 84 % Ag <sub>2</sub> O).	Febr.1899.
7	3	0.013	0.0094					
8	2	0.0033	0.0022					Maart
9	6	0.0111	0.0082			10	1-1-11141	A -3
10 11	3	$0.0241 \\ 0.0383$	$\begin{bmatrix} 0.021 \\ 0.0343 \end{bmatrix}$			10 10	klein schaaltje.	April
12	3	0.0327	0.0343 $0.0298$			11		
13	3	$0.0321 \\ 0.0294$	0.0236 $0.0249$			10		Mei
14	3	0.0234	0.0352			10		14161
15	3	0.0304	0.0275		7.15 gr. in 1 L.			
16	3	0.0653	0.0597		1.10 g1, 111 12.	10		
17	3	0.0519	0.0468			22 van 84 %		Juli
						ongeveer.		
18	3	0.0843	0.0774			0		
19	3	0.1102	0.1031	20 cc.				
20	3	0.0843	0.075	20				
21	3	0.155	0.146		5	11 gr. van 84 %		Oct.
		0.404	0.000	4.0		ongeveer.		
22	3	0.104	0.0927	40		8		Nov.
23	3	0.1137	0.1012	90		0		D
24	3	0.0942	0.0851	100		8		Dec.
25 26	4	0.0836	0.0771	50		5		
$\frac{26}{27}$	3	$0.0868 \\ 0.0743$	$\begin{bmatrix} 0.0781 \\ 0.0658 \end{bmatrix}$	50		5		Jan. 1900.
$\frac{27}{28}$	3	0.0745	0.0658 $0.0468$	50		9		Jan. 1300.
40	0	0.000	0.0400	100				!

Naar aanleiding der vraag, betreffende de aanwezigheid of afwezigheid van kristalwater (of constitutiewater, of OH). Ten einde dit vraagstuk te kunnen oplossen, zou een dusdanige hoeveelheid aan zwarte stof worden vereischt, als voor 't oogenblik niet zou te bereiken zijn, of ten koste van een zeer langdurigen en te opofferenden arbeid. En dan zou het nog kunnen wezen, dat cenige onzuiverheid de uitkomst minstens twijfelachtig maakt. In aanmerking genomen, dat de kans gering is voor de aanwezigheid van water, namelijk onder den vorm van kristalwater, en dat, met 't oog op de analysen van peroxy-salpeterzuur zilver en peroxy-zwavelzuur zilver, die er toe leiden aan te nemen, dat geen water voorkomt in deze verbindingen. Maar in het geval, dat ons bezighoudt, zou water de rol kunnen vervullen van constitutiewater; of er zou hydroxyl (O H) kunnen ingebracht zijn bij wijze van oxydatie. In het laatste geval zou men te doen hebben met de vorming van een zuur, namelijk afgeleid van azijnzuur (te weten, van azijnzuur zilver.) Het is onmogelijk, thans op die quaesties

in te gaan, in de eerste plaats met 't oog op de geringe hoeveelheid stof, die ter beschikking is.

Gekristalliseerd of amorph. Het lichaam, voorloopig aangegeven met den naam van peroxy-azijnzuur zilver, doet zich onder den microscoop voor als amorph. Maar toch verkrijgt men den indruk, dat hier en daar in de massa meer of min scherpe kanten zijn, en ziet men bij eenige Bereidingen tevens sommige glinsterende punten. In aanmerking genomen de structuur, die de zwarte stof schijnt te hebben, en dat wel vooral in verband met onze kennis betreffende peroxy-salpeterzuur zilver en peroxy-zwavelzuur zilver, is de kans zeer groot, dat het lichaam is gekristalliseerd, en wel op genoegzaam duidelijke wijze, verondersteld, dat de verbinding voldoende zuiver is. De opbrengst is tot nog toe, zooals bekend, betrekkelijk zeer beperkt, en dat na een electrolyse van eenige dagen; zoodat de omstandigheden niet gunstig zijn voor de vorming van kristallen, die voor 't oog waarneembaar zijn (zij dit onder den microscoop). Wellicht herinnert men zich, dat bij electrolyse van zwavelzuur zilver eerst een doffe zwarte stof werd verkregen, die er ook uitzag als te zijn amorph, en dat zelfs onder den microscoop; maar later, toen de opbrengst grooter was geworden, en de omstandigheden ter vorming der zwarte stof blijkbaar beter, deed het lichaam zich weldra voor als gekristalliseerd en glanzend.

Analyse van zilverbioxyde, als ontledingsproduct van peroxy-azijnzuur zilver. Er werd uitgegaan van het bioxyde, dat was verkregen als overblijfsel (na behandeling met water onder verwarming) van de som der Bereidingen N°. 24, 25, 26, 27 en 28 (als IV aangegeven), en men ontleedde dit met verdund salpeterzuur; en van het terugblijvende van de som der Bereidingen N°. 21, 22 en 23 (zij dit III, zie later), dit ontledende met verdund azijnzuur. Analyse van residu IV, met verdund salpeterzuur. Dit werd gedaan in een reageerbuisje, en wel in hetzelfde buisje, waarin de oorspronkelijke stof was behandeld met water (onder verwarming), bevattende 0.2823 gr. aan residu (zie vroeger). Hierbij werden 3 c. c. water gedaan, en in een waterbad verhit bij 60° - 70°, terwijl er nu en dan een weinig verdund salpeterzuur werd toegevoegd, tot alles was opgelost, onder vrijkomen van gas. De buis werd vervolgens geplaatst onder een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur en ongebluschte kalk). Er werd verkregen 0.3862 gr. salpeterzuur zilver of 0.2634 gr. zilveroxyde  $(Ag_2, O)$ . Dit geeft aan zuurstof:

0.2823 gr. - 0.2634 gr. = 0.0189 gr. of 6.69 proc., en bijgevolg heeft men:

$$Ag_2 O_2 = Ag_2 O + O \text{ vordert}$$
:

gevonden:

,,gemakkelijk vrijkomende zuurstof'' 6.69 6.46 zilveroxyde 93.31 93.54 100.

Analyse van residu III (van Bereid. N°. 21, 22 en 23) met verdund azijnzuur. Het doel hiervan was, den invloed der zuurstof in statu nascendi te kennen op azijnzuur zilver (zie over dit onderwerp later). Er werd uitgegaan van 0.2739 gr. residu, zich bevindende in een reageerbuisje (zie vroeger over de analyse van III). Er werd nu en dan water bij gedaan tot dit bedroeg 18 c. c. en bijkans tegelijkertijd verdund azijnzuur (van een sterkte van 1 c. c. zuur op 10 c. c. water), zijnde 12 c. c.. Eerst werd verhit in een waterbad bij  $60^{\circ} - 70^{\circ}$ , vervolgens bij  $70^{\circ} - 80^{\circ}$ , om te eindigen bij 80° — 90°, tot ieder spoor van zwarte stof was verdwenen (de bewerking geschiedde buiten den invloed van licht, zooveel mogelijk). Dit alles vorderde heel wat tijd (namelijk eenige dagen), vooral als gevolg der beperkte oplosbaarheid van azijnzuur zilver. Ten slotte geplaatst onder een vacuum-exsiccator (met zwavelzuur en ongebluschte kalk), bleef terug 0.3802 gr. van het zilver-zout, dat te veel zilveroxyde (.lg, 0) geeft, en te weinig "gemakkelijk vrijkomende zuurstof", namelijk 3.61 p. c.. Het gebruik van salpeterzuur schijnt de voorkeur te hebben. Deze uitkomst zou een verklaring vinden in de vorming van een zilverzout, als afgeleide van dat van azijnzuur (als gevolg van oxydatie) met een grooter mol. gew.. Maar dit is nader te vervolgen.

Methode gevolgd ter analyse van het product van electrolyse. In hoofdzaak werd dezelfde weg gevolgd, als bij analyse van peroxyzwavelzuur zilver. Ook liet de hoeveelheid stof, waarover was te beschikken, en die zeer gering was, geen keuze dan die eener methode, welke betrekkelijk weinig stof vordert. Zoo werd de te onderzoeken stof behandeld met water onder verwarming in een waterbad (terwijl de stof zich bevond in een reageerbuisje (geheel op de wijze, zooals dit vroeger uitvoerig werd beschreven). Het buisje werd later geplaatst onder een vacuum-exsiccator. Het verschil in gewicht kan doen kennen de som van zuurstof — water enz., die zijn vrijgekomen.

De geringe hoeveelheid stof laat niet toe tot heden, het water te bepalen op directe wijze, dat namelijk kan voorhanden zijn.

Het terugblijvende met water uitgetrokken bij gewone temperatuur, wordt afgeschonken (dus niet gefiltreerd), enz., terwijl de oplossing bij indamping het zilverzout geeft, dat het aanvankelijke zout zou kunnen zijn  $(CH_3, CO, O, Ag)$ , of een afgeleide van dit zout, b. v. glucolzuur zilver  $(CH_2, OH, CO, O, Ag)$ , enz., dat nog is na te gaan.

Samenstelling van het product van electrolyse van azijnzuur zilver, naar de verschillende analysen daarvan gedaan. Er komen gevallen voor, waarin het niet wel mogelijk is, de samenstelling van een verbinding op eenmaal te leeren kennen, maar slechts geleidelijk, en zulk een geval doet zich thans voor. Want, door gebrek aan een voldoende hoeveelheid stof, was men genoodzaakt, zich aanvankelijk te houden aan hetgeen bepaald vereischt werd met 't oog op de eerste gegevens voor zooverre betreft meer de globale samenstelling, om het zoo uit te drukken, van het electrolytische product. Zooals men reeds vroeger deed opmerken, was men genoodzaakt, eenige Bereidingen samen te nemen, teneinde een hoeveelheid stof te hebben zoo ongeveer vereischt voor een tamelijk goede analyse. En zoo is de analyse gedaan van de som der Bereidingen:

I 1) N°. 13, 14, 15 en 16, gevende 0.1473 gr. stof.

II <sup>2</sup>) N°. 17, 18, 19 en 20, opleverende  $0.3023\,\mathrm{gr}$ . aan stof.

III <sup>3</sup>) N°. 21, 22, en 23, zijnde 0.3399 gr. stof.

IV  $^4$ ) N°. 24, 25, 26, 27 en 28, bedragende 0.3529 gr. der verbinding.

Iedere bereiding vordert alles zamen genomen, zoo ongeveer één week, dat dus voor iedere reeks van Bereidingen, namelijk van I, II, III en IV, achtereenvolgens geeft 4, 4, 3 en 5 weken. De analytische uitkomsten van eenige beteekenis zijn hieronder medegedeeld:

<sup>&#</sup>x27;) Zie deze Verhandeling pag. 5;

<sup>2)</sup> l. c. pag. 11;

<sup>\*) 1.</sup> c. pag. 14;

<sup>4) 1.</sup> c. pag. 17.

	I	III	IV	
zilverbioxyde	76.31	80.74	80.23	(indirect)
zilverzout	19.86	14.79	14.87	
"gemakkelijk vrijkomend				
zuurstof'', (mogelijk te	e-			
vens water enz. 1)	3.8	4.47	4.9	
	100.	100.	100.	

Het bioxyde werd bepaald langs indirecten weg. Er is voldoende aanleiding, om te veronderstellen, dat bij II (zie vroeger) te veel water werd gebruikt tot wasschen; en met betrekking tot I zou, onder anderen, kunnen worden opgemerkt, dat de hoeveelheid stof te beperkt was (zie boven en vroeger). Naar de theorie eischt:

In verband met het boven opgemerkte, kan men III en IV beschouwen als betrekkelijk de meeste waarde te bezitten. Wat als "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" is gegeven, zou ten deele "water" kunnen wezen, zoo kristalwater, het verdampen toch (na de behandeling met water) geschiedde bij gewone temperatuur, en constitutie-water is bijgevolg zoo goed als buitengesloten. De naam van zilverzout werd gegeven aan het in water opgeloste, bij behandeling van het residu met water en indampen der oplossing. Dit wil zeggen, dat het zout nog niet op voldoende wijze is gedetermineerd, daar men geen genoegzame hoeveelheid stof ter beschikking had tot het doen der vereischte analysen. Het zout is oplosbaar in water, en derhalve is zuringzuur zilver enz. buitengesloten. maar het zou kunnen zijn CH<sub>2</sub>. OH. CO. O Ag of CH. 2 OH. CO. O Ag, om niet te gewagen van andere afgeleiden van azijnzuur zilver  $(CH_3, CO, OAg)$ , die volgens de theorie zouden kunnen ontstaan, zoo bij de electrolyse. Die laatste zouten zouden kristalwater kunnen bevatten, niet het geval zooals bekend met azijnzuur zilver.

<sup>1)</sup> Zie pag. 26, 28.

Stel eens, dat men had te doen met glucolzuur zilver  $CH_2$ . OH. CO. OAg, dan zou de oorspronkelijke verbinding kunnen wezen:

$$3 Ag_2 O_2$$
.  $CH_2$ .  $OH$ .  $CO$ .  $OAg$ .  $x O + y aq$ .,

en (na gedeeltelijke ontleding) het zilverzout met water uitgetrokken:

$$\mathit{CH}_2$$
.  $\mathit{OH}$ .  $\mathit{CO}$ .  $\mathit{OAg} + \mathit{z}$   $\mathit{ag}$ ..

Dit laatste is aanvankelijk vermengd met zilverbioxyde, zoodat men na behandeling met water onder verwarming, enz., heeft te maken met:

$$3 Ag_2 O_2 + CH_2 O H. CO. O Ag + z H_2 O$$
,

namelijk in het geval, dat werd verondersteld. Het verschil in gewicht van de zwarte stof vóór ontleding, onder den invloed van water (bij verwarming), en later, laat zich bijgevolg uitdrukken op deze wijze:

vóór: 
$$3 Ag_2 O_2$$
. +  $CH_2$ .  $O H$ .  $CO$ .  $O Ag$ .  $x O + y H_2 O$  na:  $3 Ag_2 O_2$ . +  $CH_2$ .  $O H$ .  $CO$ .  $O Ag$  +  $z H_2 O$  verschil:  $x O + y H_2 O - z H_2 O$ .

Ingeval is: y = z, dan heeft men als verschil alleen zuurstof, dus x O. Is: y = z = 0, dan is het nog aldus. Maar is alleen z = 0, dan heeft men als verschil:  $x O + y H_2 O$ .

Met 't oog op de analysen van het product van electrolyse, zou men geneigd kunnen zijn te schrijven b. v:

3  $Ag_2$   $O_2$ .  $H_3$ . CO. O Ag. 3 O, inplaats van

 $3\ Ag_2\ O_2$ .  $H_3$ . CO. O Ag.  $2\ O+H_2\ O$  (altijd verondersteld, dat azijnzuur zilver blijft, en dus niet wordt omgezet). Dit is na te gaan door een directe bepaling van water, en een elementair-analyse van het oorspronkelijke product, zoomede door een directe bepaling van zuurstof. Daarenboven moet een uitgewerkte analyse worden gedaan van het zilverzout (met water uitgetrokken).

Ten einde (voor zooverre thans betreft) de verschillende gevallen, die zich kunnen voordoen, tot één geheel te maken, moet daaraan

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zie pag. 26, 28.

nog worden toegevoegd, dat de oorspronkelijke stof wel eens niet zou kunnen beantwoorden aan het zout met water uitgetrokken. De oorspronkelijke stof zou b.v. kunnen zijn: 3  $Ag_2$   $O_2$ .  $CH_3$ . CO. O Ag. x O, en na (gedeeltelijke ontleding en) uittrekken met water een ander zout geven, b.v.  $CH_2$ . OH. CO, OAg, als gevolg van oxydatie. Vele complicaties kunnen bijgevolg optreden. Wat aangaat het zilverzout, dat in oplossing blijft, na zeer vele electrolysen met een en dezelfde oplossing, schijnt dit wel azijnzuur zilver te zijn, te oordeelen op 't oog naar den kristalvorm; ook wordt de oplossing niet zwart bij lang koken.

Uit een algemeen oogpunt beschouwd, bedraagt het aantal mogelijke gevallen een drietal, en wel, het azijnzuur zilver der electrolytische oplossing ondergaat een verandering:

- 1° alvorens het zwarte lichaam optreedt, waarvan sprake is;
- 2° gedurende het ontstaan dezer verbinding; of
- $3^{\circ}$  tijdens het elimineeren der "gemakkelijk vrijkomende zuurstof", dus dan betrekking hebbende op een ontleding der zwarte stof na haar ontstaan, en op de samenstelling van het zilverzout, door water uitgetrokken. En bijgevolg is het mogelijk, dat in deze phase niet alleen water wordt gevormd, maar ook kooldioxyde  $(CO_2)$  en koolmonoxyde (CO). Het verschil in gewicht (voor en na behandeling met water) zou in dat geval een andere beteekenis hebben.
- 4° Een zamentreffen van geval 1°, 2° en 3° is niet buitengesloten, en bijgevolg niet buitengesloten een verwikkeling, die vrij bezwaarlijk zou te ontwarren zijn, en wel vooral met een betrekkelijk geringe hoeveelheid stof.

Azijnzuur zilver en  $H_2$   $O_2$ . Deze lichamen schijnen niet te reageeren in waterige oplossing, dat tevens geldt met betrekking tot zwavelzuur zilver.

Structuur formule nader beschouwd. De gegevens, waarover men thans beschikt, gedoogen nog niet, om zich uit te laten over de structuur van de electrolytische verbinding, waarvan sprake is (zie vroeger). Met 't oog op eenige beschouwingen van theoretischen aard, zal voor 't oogenblik worden aangenomen, dat dit lichaam is te beschouwen als zijnde:  $3 Ag_2 O_2$ .  $CH_3$ . CO. OAg. 2 O, er overigens bijvoegende, dat nog niet bekend is, of het met water afgescheiden zout is een omzettingsproduct of niet; en evenmin, of kristalwater aanwezig is of niet (of constitutiewater); en wat betreft het gehalte aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof, dat dit 3 O zou kunnen zijn en zelfs 1 O

(inplaats van 2 O). Anders gezegd, men is nog niet genoegzaam op de hoogte van het lichaam, dat in behandeling is; zelfs niet van den coëfficient van  $Ag_2$   $O_2$ . Maar dit neemt niet weg, dat in den grond de geaardheid der verbinding betrekkelijk vaststaat. En met 't oog op eenige theoretische beschouwingen, zal voorloopig worden aangenomen, zooals gezegd, de formule:

$$3\ Ag_2\ O_2.\ CII_3$$
 . CO, OAg. 2 O,

die bijgevolg analogie zou aanbieden met de formule van peroxysalpeterzuur zilver, zijnde deze:

terwijl beiden *moleculaire* verbindingen zijn van zilverbioxyde met een *oxy-*zout van zilver. Volgt men in hoofdzaak dezelfde wijze van redeneeren als die, vroeger in acht genomen (zie de Verhandelingen loopende over peroxy-salpeterzuur en peroxy-zwavelzuur zilver met betrekking tot die gedeelten), dan wordt men geleid tot de affiniteitsformule (nogmaals zij herhaald, dat het azijnzuur een *ander* zuur zou kunnen wezen, maar dan waarschijnlijk wel zoo ongeveer overeenkomstig geconstitueerd; hier is meer 't oog gevestigd op den rest *CO*):

$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ 3 \text{ Ag}_2 \text{ } O_2 \text{. } \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{----} \text{OAg} \\ O \text{---} O \end{array}$$

, terwijl die van peroxy-salpeterzuur zilver is:

$$0-0$$
  
3  $Ag_2 O_2$ .  $N=0$   $Ag$ .  
 $0-0$ 

Het atoom koolstof zou zich dan onder een eenigzins nieuwen vorm voor doen, namelijk als: hexavalent:  $C^{v_1}$ .

Trouwens zou men kunnen veronderstellen, dat koolstof tetravalent is, door als formule aan te nemen:

maar de stabiliteit van een dergelijke verbinding is zeker geringer dan die der twee andere overeenkomstige verbindingen, waarvan de stabiliteit ongeveer eenzelfde is. En daarvan (namelijk, van een mindere stabiliteit) is niets gebleken (zie vroeger, hoe geringe hoeveelheden stof werden opgehoopt, dat vrij wat tijd vorderde, eenige weken, zonder eenig bezwaar op te leveren). Ingeval mocht worden verondersteld, dat de formule is:  $3 \, Ag_2 \, O_2 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot OAg \cdot 3 \, O$ , zou men genoodzaakt kunnen worden, de volgende formule aan te nemen:

$$\begin{array}{c} O & O-O \\ 3 \textit{Ag}_2 \textit{O}_2. \textit{CH}_3 = \overset{\frown}{C} = \textit{OAg} \; \text{of eerder: } 3 \textit{Ag}_2 \textit{O}_2. \; \textit{CH}_3 = \overset{\frown}{C} = \textit{OAg} \; , \\ O-O & O \end{array}$$

maar dan is de kans tamelijk groot, dat 1 O onder een anderen vorm aanwezig is, b.v. onder dien van  $H_2$  O, of HO. De "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" is blijkbaar gebonden aan den rest CO, en niet aan den rest  $CH_3$  (te weten dât deel der zuurstof, hetgeen vrijkomt als gas), want in dit geval zouden resten OH gevormd worden. Zooals men reeds deed opmerken (zie pag. 26 en 28), verkrijgt het verschil in gewicht vóór en na behandeling met water een andere beteekenis, in geval er b.v.  $CO_2$  of CO ontstaat; en bijgevolg heeft dit invloed op de aan te nemen formule. B.v., in geval der vorming van kooldioxyde, zou 3 O te hoog kunnen zijn, daar  $CO_2$  slechts  $O_2$  bevat.

Over het mechanisme der electrolyse eener waterige oplossing van azijnzuur zilver. <sup>1</sup>) Het is vrij waarschijnlijk, dat bij deze electrolyse ook plaats heeft de reactie van Kolbe, namelijk een gedeeltelijke oxydatie van azijnzuur zilver, of ter meer eenvoudige voorstelling, van azijnzuur (ter vorming van aethan en kooldioxyde, zooals dit geschiedt bij electrolyse eener waterige oplossing van kaliumacetaat). Dit volgt (alhoewel meer of min op indirecte wijze) uit de betrekkelijk groote verandering in concentratie der oplossing, aan electrolyse onderworpen, en dat, niettegenstaande het zuur, dat vrij komt (als gevolg der electrolyse), bij voortduring wordt geneutraliseerd; terwijl de invloed van de zeer geringe hoeveelheid aan zwarte stof bij electrolyse, nauwelijks een merkbaren invloed

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zie over de electrolyse van azijnzuur, een opgave van litteratuur: Z. f. Phys. Ch. Bd. 32. S. 108 (1900).

kan uitoefenen, en de toestand der oplossing nagenoeg die is bij de grens, van te worden gevormd of niet (namelijk onder deze omstandigheden van electrolyse). Het voornemen bestaat wel, om later een studie te maken van gemelde reactie, die tegelijkertijd intreedt; maar, daar deze een speciale inrichting vordert, scheen het beter, in ieder geval voorloopig, het hoofddoel te vervolgen, alvorens een andere richting van het onderwerp in te slaan. Men overtuigde er zich overigens van, dat de oplossing, aan electrolyse onderworpen, en die reeds lang had gediend (en waarbij de concentratie ongeveer was verminderd tot de helft) alleen azijnzuur zilver bevatte (trouwens werd hierbij vooral afgegaan op de wijze van kristalliseeren, op 't oog, door een deel der oplossing te laten verdampen). Men zou hieruit het besluit kunnen trekken, dat er bij gevolg hoegenaamd geen oxydatie intreedt van azijnzuur zilver onder vorming van een ander zuur (namelijk van het zilverzout er van), maar zulk een besluit zou voorbarig zijn. Wat betreft een geoxydeerd worden in den zin der reactie van Kolbe, met vorming van aethan (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) en kooldioxyde (CO<sub>3</sub>), dit zou een verklaring geven van het feit, dat bij electrolyse eener waterige oplossing van zilveracetaat zóó weinig ontstaat van het zwarte product van electrolyse, dat dit eerder schijnt te naderen tot nul; want een opbrengst van  $0.1 \, \mathrm{gr}$ . (en dit is betrekkelijk nog veel), en dat in  $3 \times 24 \, \mathrm{uur}$ , zou de moeite wel niet loonen, indien het lichaam, waarvan sprake is, niet zooveel belangstelling vorderde. Men begrijpt, dat de betrekkelijk nog al beperkte oplosbaarheid van azijnzuur zilver (zoo ongeveer 10 gr. per liter) daarbij niet nalaat haren invloed te doen gelden; het overigens daar latende, in welken zin de graad van concentratie zou werken. Wat aangaat den invloed, dien de aanwezigheid van vrij azijnzuur zou kunnen hebben, zoo voegen we, aan het vroeger medegedeelde, nog toe, dat de electrolytische oplossing op een dusdanige wijze werd geneutraliseerd (in de laatste bereidingen), dat vrij azijnzuur daarbij wel geen rol vervult van eenige beteekenis, want de oplossing is tegelijkertijd (zeer zwak) zuur en alkalisch.

Voor zooverre onze kennis thans reikt, is er reden, om aan te nemen, het zamengaan van twee, meer of min, parallelle reacties (die bij gevolg genoegzaam te gelijk plaats hebben), door de volgende vergelijkingen terug te geven:

A. 2 
$$(CH_3, CO, OAg) = CH_3, CH_3 + 2 CO_2 + 2 Ag$$
  
B. 7  $(CH_3, CO, OAg) + 5 O + 3 H_2O$   
= 3  $Ag_2 O_2, (CH_3 CO, OAg, 2O) + 6 (CH_3 CO, OH).$ 

Voor alle duidelijkheid zeggen we nogmaals, dat de coëfficienten (namelijk die van: x, y en z) hoegenaamd niet vaststaan in de formule x Ag<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, y (CH<sub>3</sub> CO. O Ag. z O), dat evenwel niet buitensluit, dat men zich een betrekkelijk goed denkbeeld kan maken van de structuur van het zwarte lichaam door electrolyse verkregen, en der reacties, die met de vorming er van gepaard gaan (mogelijk is b. v., dat in plaats van oxy-azijnzuur zilver, aanwezig is een zilverzout van een ander oxy-zuur, als afgeleide van het azijnzuur).

De vergelijkingen A en B zijn overigens sommaire vergelijkingen, en wat betreft A, deze laat zich aldus splitsen:

a.  $CH_3$ . CO. O  $Ag = CH_3 - CO - O + Ag$  (welke twee resten zich uitscheiden bij anode en kathode). Men kan deze reactie A beschouwen als zijnde de eerste, namelijk onder den invloed van den electrischen stroom en der ionen (reeds ten deele aanwezig in de oplossing vóór electrolyse), die de hoofdrol te vervullen hebben. Deze vergelijking a. kan geacht worden vooraf te gaan aan de volgende:  $b = \frac{CH_3 - CO - O}{CH_3 - CO - O} = CH_3 - CH_3 + 2 CO_2;$ 

b. 
$$\frac{CH_3 - CO - O}{CH_2 - CO - O} = CH_3 - CH_3 + 2 CO_2;$$

zonder zich overigens uitvoerig in te laten over andere reacties, als overgangsreacties (zie overigens later). Zoo kan, om een voorbeeld te nemen, reactie b. worden voorafgegaan door de vorming van een molecuul der structuur:

$$\begin{array}{c} \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} \\ \\ \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O}. \end{array}$$

Aan een peroxyde van acetyl 1) is gegeven de formule:  $\frac{CH_3-CO}{CH_3-CO} > O = 0$ , in welk geval het atoom koolstof is aangenomen als  $C^{\text{IV}}$ . Wat reactie B betreft, zou men evenzoo als primaire reteactie kunnen beschouwen:

 $CH_3 - CO - OAg = CH_3 - CO - O + Ag$ , en de summaire reacties A en B zouden dan deze gedeeltelijke reactie gemeen hebben. Men heeft achtercenvolgens voor B, zijnde een sommaire reactie:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zie: J. Chem. Soc. Vol. 75 en 76, pag. 715, July 1899.

B. 
$$\begin{cases} a. & CH_3 - CO - O \ Ag = CH_3 - CO - O + Ag \ (\text{zie boven}) \\ b. & CH_3 - CO - O \\ CH_3 - CO - O \end{cases} = \begin{cases} CH_3 - CO \\ CH_3 - CO - O \end{cases} = \begin{cases} CH_3 - CO \\ CH_3 - CO \end{cases} > O + O.$$

Mogelijk is, dat eerst ontstaat:  $CH_3 - CO - O$ 

(zie vroeger), aldus te ontleden:  $CH_3 - CO - O$ 

$$\begin{array}{c|c} \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} & \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} \\ & | = \\ \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} & \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} \\ \end{array} > 0 + \mathit{O}.$$

Reactie b. wordt opgevolgd door deze:

$$\begin{array}{c} \text{vervolg} \\ \text{van} \\ \text{B} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} c. & CH_3 - CO \\ c. & CH_3 - CO \end{array} \right. > O + H_2 \ O = 2 \ (CH_3 - CO - OH) \end{array} \right.$$

, dus van nature zeer eenvoudig, niet het geval met de volgende reactie:

$$\begin{array}{c} CH_{3}-CO-OAg \\ d. \\ CH_{3}-CO-OAg \\ \end{array} + O = \begin{array}{c} Ag-O & CH_{3}-CO \\ |+| & > O. \\ Ag-O & CH_{3}-CO \\ \text{(zie reactie } b.) \end{array}$$

Men heeft daarenboven:

een moleculaire verbinding voorstellende. Er is aanleiding te veronderstellen (argumenten in dezen zin zijn elders <sup>1</sup>) behandeld, namelijk met betrekking tot de zwarte producten van electrolyse van salpeterzuur en zwavelzuur zilver), dat de reactie onder e. voorafgaat aan die onder d. Met andere woorden, wordt het voor waarschijnlijk gehouden, dat er aanvankelijk ontstaat oxy-azijnzuur zilver en eerst dan zilverbioxyde.

De reactie onder e. sluit meer of min in zich, het bestaan van een verbinding der formule:

$$CH_3 - C - OAg$$
 (wellicht: 
$$\begin{array}{c} O \\ CH_3 - C - OAg \end{array} ( \begin{array}{c} O - O \\ O - O \end{array} )$$

en dat wel vooral, ingeval men het zilverbioxyde laat ontstaan ten koste van een gedeelte der "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" der verbinding gevormd onder e. (zooals dat vroeger werd gedaan in overeenkomstige gevallen, boven vermeld).

Het zuur, dat naar B vrijkomt, wordt geneutraliseerd met zilveroxyde  $(Ag_2 \ O)$ , zooals werd medegedeeld. Het doel hiervan is, te voorkomen, dat het vrije zuur, hetgeen meer en meer toeneemt gedurende de electrolyse, de grens bereikt, waarbuiten de reactie zich eerder in tegengestelden zin zou doen gelden. Anders gezegd, het zwarte lichaam zou ontleed worden onder den invloed van het vrije zuur (en dat tijdens de electrolyse), onder vorming van dezelfde verbindingen, die aanleiding geven tot het ontstaan er van, aldus voor te stellen:

$$\begin{array}{l} 3 \; \textit{Ag}_2 \; \textit{O}_2. \; (\textit{CH}_3. \; \textit{CO}. \; \textit{O} \; \textit{Ag}. \; 2 \; \textit{O}) \; + \; 6 \; (\textit{CH}_3 \; \textit{CO}. \; \textit{OH}) \\ = \; 7 \; (\textit{CH}_3. \; \textit{CO}. \; \textit{O} \; \textit{Ag}) \; + \; 5 \; \textit{O} \; + \; 3 \; \textit{H}_2 \; \textit{O}. \end{array}$$

De coëfficienten 2 en 3 zijn betrekkelijk willekeurig genomen, en verre verwijderd van analytisch vast te staan; ook zou een ander organisch zuur kunnen aanwezig zijn (namelijk als zilverzout

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zie Verhand, d. K. A. v. W. te Amsterdam (Eerste Sectie) Dl. V. No. 5 pag. 28(1897).

 $<sup>^{2})</sup>$  ,,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$  ,  $^{1}$ 

en als oxy-zuur); niet echter b.v. een oxy-koolzuur. Maar dit is alles meer van ondergeschikte beteekenis. Laten we liever duidelijkheidshalve de vergelijking doen volgen van het ontstaan 1) der zwarte stof, die trouwens, zooals gezegd, en gemakkelijk is te begrijpen, dezelfde is als boven gegeven, en slechts in omgekeerden zin te schrijven:

a. 
$$7 (CH_3 CO. O Ag) + 5 O + 3 H_2 O = 3 Ag_2 O_2 (CH_3. CO. O Ag. 2 O) + 6 (CH_3. CO. O II);$$

waaruit blijkt, dat één molecuul der zwarte stof zou vereischen, (te weten in het geval verondersteld) niet minder dan 6 moleculen zuur, om te ontstaan. Het is goed, te doen uitkomen, dat, om 5 O te hebben aan de anode, een ontleding wordt gevorderd van 10 (CH<sub>3</sub>. CO. O Ag), of van 10 moleculen azijnzuur zilver, met een gelijktijdig afzetten van 10 Ag (aan de kathode), zooals kan blijken uit de volgende vergelijking:

gevende met vergelijking a. (zie boven):

c. 17 
$$(CH_3, CO, OAg) + 8 H_2 O = 3 Ag_2 O_2, (CH_3, CO, OAg, 2 O) + 16 (CH_3, CO, OH) + 10 Ag.$$

Om vergelijking c, te hebben, behoeft men noodwendig alleen de waarde van 5 O af te zonderen uit vergelijking b, en deze in vergelijking a te substitueeren.

Alle "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" kan geacht worden afkomstig te zijn van azijnzuur zilver  $(CH_3, CO, OAg)$ , namelijk van den rest OAg der electrolytische oplossing, zooals dit volgt uit vergelijking b, en meer nog uit B.b. en B.a..

Het besluit is bijgevolg, dat ter vorming van 1 mol. peroxyazijnzuur zilver, zij dit:  $3 Ag_2 O_2$ .  $CH_3$ . CO. OAg. 2 O, niet minder dan 16 mol. vrij zuur ontstaan, dus een betrekkelijk zeer groote hoeveelheid. Het is duidelijk, dat zich een overeenkomstig geval voordoet met het zwarte product der electrolyse van salpeterzuur zilver en zwavelzuur zilver. En hetzelfde geldt tevens van het evenwicht,

<sup>&#</sup>x27;) Zie Verhand, d. K. A. v. W. te Amsterdam (Eerste Sectie) Deel III No 8, pag. 37.
Verhand, Kon, Akad v. Wetensch, (Afd. Letterk.) Dl. III.
E 3

dat bestaat (tenminste onder de omstandigheden der electrolyse, daaronder bijgevolg ook begrepen de stroom) tusschen 16 (CH<sub>3</sub>. CO. OH) en 1 mol. van het 3 Ag, O, CH3: CO. OAg. 2 O (wat deze voorloopig aangenomen formule aangaat; zie boven). Men zou kunnen veronderstellen, dat deze hoeveelheid van 16 mol. vrij zuur nog geenszins de grens, eigentlijk gezegd, aangeeft, en, dat deze nog overschreden kan worden. Maar, hoe dit ook zij, buiten deze, zal de grens-hoeveelheid voor vrij zuur wel niet ver verwijderd zijn, of ontleding heeft plaats (hetwelk beteekent, dat de reactie den weg volgt, omgekeerd aan dien der vorming), terwijl dezelfde lichamen worden gevormd, die bij den aanvang juist aanleiding gaven tot het ontstaan van het zwarte lichaam bij electrolyse (zie boven, wat aangaat de Vergelijkingen dienaangaande). Het is duidelijk, dat in de soort van proeven, die ons thans bezighoudt, de hoeveelheid aan vrij zuur (b.v. genomen in gr. mol. in 1 liter der oplossing) betrekkelijk geringer is dan bij de electrolyse van zwavelzuur zilver, waar gebruikt werd gemaakt ter neutralisatie van koolzuur zilver, thans van zilveroxyde (Ag, O), en dat wel gedurende de electrolyse. Maar er heeft hier waarschijnlijk een complicatie plaats (zie pag. 30), als gevolg eener reactie, die tegelijkertijd schijnt in te treden, wellicht minder als secondaire reactie, maar meer als parallelle, en dat met de reactie, die het hoofddoel vormt onzer studie. Men heeft hier op 't oog de reactie van Kolbe, en tot grondslag bedient men zich van de uitgebreide electrolytische studiën van het kaliumzout van azijnzuur, en andere overeenkomstige zuren. Maar, voor zooverre ons bekend, heeft men zich hoegenaamd niet ingelaten met zilver-zouten van organische zuren, en dat met reden; en de studie in deze Verhandeling schijnt de eerste stap te zijn in die richting. Daarenboven zou men zich meer of min kunnen verhalen op de betrekkelijk groote hoeveelheid gas, die vrij komt gedurende de electrolyse, en de geringe opbrengst aan zwarte stof.

Uitgaande van de reacties A en B, zou de vraag kunnen gesteld worden, of deze twee van elkander afhangen, zij dit meer op indirecte wijze, zooals de uitdrukking "parallel" wel schijnt aan te duiden; en dit aangenomen zijnde, doet zich de vraag voor, in welken zin en graad, reactie A dan afhangt van B en omgekeerd. Maar het gezegde sluit niet buiten, dat reactie A veeleer is een seconduire reactie (betrekking hebbende op de aethan-vorming), wellicht als gevolg der ontleding van een deel van peroxy-azijnzuur zilver. Dit alles vereischt studiën van een ernstigen aard, en de studie thans aangeboden, is, om het zoo uit te drukken, slechts een inleiding

tot meer. De sommaire reactie A en B hebben gemeen a. (zoowel a. van A als van B; zie pag. 30 en 31), en dan zouden volgen (namelijk volgens de reacties, in vergelijkingen gegeven) A. b et B. b, zijnde deze (zie vroeger):

De reactie, die A. en B. gemeen hebben (namelijk A. a en B. a), is (zie vroeger):

$$CH_3$$
 —  $CO$  —  $OAg$  =  $CH_3$  —  $CO$  —  $O$  —

En alvorens de reacties A. b. en B. b. intreden, zou zich een intermediaire reactie kunnen voordoen (zie evenzoo vroeger):

$$CH_{3} - CO - O - CH_{3} - CO - O$$
 $CH_{3} - CO - O - CH_{3} - CO - O$ 

, dat zoo goed als zeker een zeer weinig stabiel lichaam is. En in geval van ontleding, geschiedt deze waarschijnlijk aldus (zie vroeger):

$$\begin{array}{c|c} CH_3-CO-O\\ A.\,b.' & |=CH_3-CH_3+CO_2; \text{ en }\\ CH_3-CO-O\\ & CH_3-CO-O\\ B.\,b.' & |= > O+O\\ & CH_3-CO-O\\ & CH_3-CO-O\\ \end{array}$$

Mogelijk vordert het systeem van evenwicht, het samengaan dezer twee reacties, of, dat in hoofdzaak hetzelfde is, dat der reacties A.b en B.b (zie pag. 30 en 31), wier quantitatieve verhouding zou kunnen veranderen met de concentratie, temperatuur, enz.. Op den eersten indruk, zou men geneigd kunnen zijn, aan reactie B.b (of B.b') meer kans te geven, dan aan die van A.b (of A.b'), daar de laatste reactie betrekkelijk samengestelder is. Toch schijnt

de ervaring te leeren, namelijk voor zooverre dit tot dusverre het geval vermag te zijn (nader onderzoek is noodwendig noodig), dat reactie B: b (B. b') in geringere mate intreedt, en wel, te oordeelen naar de proef, naarmate de concentratie der oplossing grooter is, te weten gedurende de electrolyse. Trouwens is de oplosbaarheid zeer begrensd (zie vroeger), en sterk sprekende uitkomsten zijn niet te verwachten. In ieder geval is het op te lossen vraagstuk betrekkelijk samengesteld, namelijk het systeem in zijn geheel genomen, met inbegrip van den electrischen stroom. En slechts na herhaalde proeven en verschillende wijzigingen in de wijze van bereiding, bestaat er kans, om het noodige licht op dit vraagstuk te doen vallen.

Overgangsreacties. De gegeven vergelijkingen b. v. die, geplaatst onder B (zie pag. 31), vertegenwoordigen blijkbaar slechts een deel der bestaande reacties; en hetzelfde kan gezegd worden van de overeenkomstige vergelijkingen vroeger medegedeeld, toen er sprake was van de vorming van peroxy-salpeterzuur zilver en peroxy-zwavelzuur zilver. Veeleer zou men zich kunnen voorstellen, dat zich overgangsreacties voordoen, b. v. die hier beneden opgegeven, iu geval der vorming van oxy-azijnzuur zilver (zijnde C, C<sup>v</sup> en C<sup>vi</sup>):

of veeleer  $C^{\text{v}}$  (in plaats van  $C^{\text{vn}}$ ), als minimum in dit geval, zij dan de formule:

$$\begin{array}{c|c}
O \\
CH_3 \\
O \\
O \\
O \\
O \\
O \\
O \\
CO \\
CH_3
\end{array}$$

gevolgd door:

Vorming van zilverbioxyde, gebruik makende van overgangsreacties. Dit zou aldus kunnen geschieden, beginnende met:

a. 
$$CH_3 - CO - O Ag = CH_3 - CO - O - + Ag;$$
  
b.  $CH_3 - CO - O Ag + CH_3 - CO - O - = CH_3 - CO - O Ag,$   
 $CH_3 - CO - O$ 

welke reacties bijgevolg dezelfde zijn, als die betreffende het ontstaan van oxy-azijnzuur zilver (zie boven). Volgt:

Volgt thans de vorming van peroxy-azijnzuur zilver: 3  $Ay_2$   $O_2$ .  $CH_3 - CO - OAg$  (zie hierover vroeger).

Ontstaan van aethan met behulp van overgangsreacties. De reactie (ter vorming van  $Ag_2 O_2$  en  $CH_3$ . CO. O Ag. 20) blijft dezelfde, maar wordt gevolgd door deze reactie:

Vervolg der studie van het zwarte product der electrolyse van zwavelzuur zilver. Bereiding  $N^{\circ}$ . 31. De gevolgde weg was in 't algemeen dezelfde als vroeger, dat wil zeggen, dat werd uitgegaan van een *verzudigde* oplossing van het zout, waarvan sprake is, namelijk van zwavelzuur zilver, terwijl de oplossing gedurende de electrolyse werd geneutraliseerd met zilvercarbonaat, en gehouden op het punt van verzadiging (door de geneutraliseerde oplossing te doen gaan door een tweede filtrum, bijgevolg bevattende zwavelzuur zilver). De eenige wijziging, die werd aangebracht, bestond daarin, om zich te bedienen van een glazen schaaltje van ongeveer 25 c. c. inhoud, inplaats van 140 c. c. als vroeger. Dit had tengevolge, dat betrekkelijk veel aan zwarte stof buiten het reservoir werd afgezet; hetgeen beteekent, dat dit verloren is, b.v. ter analyse.

De hoeveelheid stof, overigens op de gewone wijze behandeld, bedroeg 1.1631 gr.. Na behandeling met water bleef terug 1.1126 gr., het verlies bedraagt bijgevolg 0.0505 gr. of 4.34 p. c., namelijk betrekking hebbende op de "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" van oxy-zwavelzuur zilver, deel uitmakende der zwarte stof van elextrolyse (zie de voorgaande Verhandeling). Gezegde wijziging is dus niet te beschouwen als een verbetering. Alvorens de wijze van bereiding nader meer of min te wijzigen, wilde men toch nog eenmaal den vorigen weg volgen (zie b.v. Bereiding N°. 30 enz., in de vorige Verhandeling).

Bereiding  $N^{\circ}$ . 32. Men begon met den toestel twee dagen te laten werken (dag en nacht), dus vóór de electrolyse, waarvan het doel was, om later een oplossing te hebben, die goed geneutraliseerd, verzadigd en homogeen is. De electrolyse werd gedaan met een betrekkelijk groot glazen schaaltje (zie Bereiding N°. 31), zooals trouwens vroeger werd verricht, terwijl het eenige verschil slechts bestond in een temperatuurs verschil van den dampkring, deze lager zijnde (het was in October), als gevolg waarvan de concentratie meer beperkt was. De opbrengst was die van 1.4605 gr.. Deze was wel de tot nog toe best geslaagde bereiding, zoowel wat betreft de grootte der kristallen (overigens van een deel der massa), als den glans der massa (overigens niet op gelijke lijn te plaatsen met het zwarte product der electrolyse van salpeterzuur zilver). Na behandeling met water onder verwarming, en daarna indampen, hedroeg het gewicht 1.391 gr., en was het verlies bijgevolg 0.0695 gr. of 4.75 p. c.; de buis was geplaatst geweest onder een vacuumexsiccator (met zwavelzuur). Een stuk natrium werd geplaatst in den vacuum-exsiccator naast het reservoir met zwavelzuur, namelijk niet in gemelde bewerking, zijnde de eerste, maar te beginnen met de tweede bewerking, en volgende bewerkingen met den vacuum-exsiccator (tot het gewicht niet meer verandert). Het natrium (zie boven) werd vroeger minstens één dag te voren geplaatst onder een gewonen exsiccator, als gevolg waarvan het bedekt was met een laag oxyde. Maar ditmaal was, meer bij vergissing, deze laag verwijderd, zoodat dientengevolge het metaal als zoodanig dienst deed en niet vooral het

oxyde, namelijk als wateronttrekkend middel. Hoe dit ook zij, er werd een aanmerkelijk verschil gevonden in gewicht, terwijl de regel is, dat dit hoogstens eenige tienduizendsten van een gram bedraagt. De bewerking werd thans herhaald met natrium, dat aan de lucht had gestaan (onder een exsiccator, enz.). Merkwaardig is, dat dit achtmaal moest herhaald worden, alvorens het gewicht constant was, dat in hooge mate vreemd is te noemen. Aanleiding is er, om te veronderstellen, dat een weinig vluchtig petroleum zich bevond op het natrium, en gemeld abnormaal verschijnsel veroorzaakte.

Bereiding  $N^{\circ}$ . 33. Er werd dezelfde weg gevolgd als bij Bereiding N°. 32, slechts werd alleen gebruik gemaakt van zwavelzuur, zonder natrium (onder den vacuum-exsiccator). De opbrengst bedroeg 1.3926 gr. (na te zijn gedaan in een groote reageerbuis). Na behandeling met water, als naar gewoonte, eerst bij 60°-70°, vervolgens bij 70°—80° (dit laatste meer zekerheidshalve, daar de zuurstof dan is uitgedreven), werd de buis geplaatst, tevens volgens gewoonte, in een vacuum-exsiccator (alleen met zwavelzuur), waarbij terugbleef 1.3263 gr.. Derhalve is het verschil 1.3926 gr.—  $1.3263 \,\mathrm{gr.} = 0.0663 \,\mathrm{gr.}$ , of  $4.76 \,\mathrm{p.}\,\mathrm{c.}$ . Voegen we er aan toe, dat het gewicht niet veranderde, toen de stof voor een tweede maal was geplaatst geweest onder een vacuum-exsiccator (alleen met zwavelzuur), en dit in verband met hetgeen werd gezegd onder Bereiding N°. 32 (zie vroeger pag. 38), die 4.75 p. c. gaf aan "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (afkomstig van oxy-zwavelzuur zilver, geacht deel te maken van peroxy-zwavelzuur zilver).

Bereiding N°. 34. Alles geschiedde als bij Bereiding N°. 33, behalve dat koolzuur zilver werd verplaatst door zilveroxyde  $Ag_2$  O (trouwens nog eenig koolzuur zilver bevattende). In de groote reageerbuis bevond zich 1.0019 gr. aan zwarte stof, die, na met water te zijn verhit enz., terugliet 0.9542 gr., bijgevolg een verschil opleverende van 1.0016 gr. -- 0.9542 gr. = 0.0477 gr. of 4.76 proc.. Het gebruik van zilveroxyde, in plaats van koolzuur zilver, schijnt derhalve geen voordeel aan te bieden, dat overigens vrij duidelijk is.

Overzicht der verschillende Bereidingen door electrolyse van zwavelzuur zilver ( $SO_4$   $Ag_2$ ), allen gedaan met neutralisatie. In de volgende Tabel bevinden zich eenige gegevens met betrekking tot de Bereidingen N° 11 en volgenden, waarbij gebruik werd gemaakt van de schroef van Archimedes, met 't oog op een neutraliseeren der oplossing (zuur geworden als gevolg der electrolyse). Er is in

opgegeven de opbrengst, in verband met tijd en concentratie; en, wat van meer beteekenis is, het gehalte aan "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" (van het oxy-zwavelzuur zilver, verondersteld deel uit te maken van peroxy-zwavelzuur zilver). Het maximum met betrekking tot deze zuurstof, dat is bereikt, bedraagt 4.84 p. c., dus zeer digt gelegen bij hetgeen vereischt de formule:

$$5 \; \textit{Ag}_2 \; \textit{O}_2. \; 2 \; (\textit{SO}_4 \; \textit{Ag}_2. \; 3 \; \textit{O}) = \; 5 \; \textit{Ag}_2 \; \textit{O}_2. \; 2 \; \textit{SO}_7 \; \textit{Ag}_2,$$

die verlangt <sup>1</sup>) 4.9 p. c.. In 't algemeen zal de kans des te grooter zijn, dat de stof genoegzaam zuiver is, naarmate de hoeveelheid dezer zuurstof nadert tot dit maximum; altijd verondersteld, dat er geen bronnen van fouten in deze richting optreden.

Bereiding.	Datum.	Tijd.	Concentratie.	Opbrengst.	Zuurstof.	Aanmerkingen.
N°. 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26	17 Jan. 1898 28 10 Febr. 18 26 2 April 15 23 Mei 3 Juni 14 1 Juli 8 17 Sept. 22 Oct. 19 Nov. 23 Dec.	2 3 5 5 6 6 4 4 4 4 4 4 4 2 2 3 3 1 1 1	halfverzadigd verzadigd	0.8398 gr. 0.97 1.2087 1.7048 1.8807 1.3153 1.4302 1.2748 1.2098 1.2674 2.4588 3.3165 3.2699 1.3835 0.7831	4.67 p.c. 4.67 3.91 4.55 4.3 4.52 4.73 4.66 4.5 3.79 4.84	Zie vorige Verhandeling.  mislukt (zie de vorige Verhandeling).  zuurstof werd bepaald in V-buis.  het gewicht werd niet bepaald (zie vorige Verhandeling.  (zie evenzoo de vorige Verhand.)  de bereiding had blijkbaar te lang geduurd.  van nu af aan, werd een tweede filtum aangebracht met zwavelzuur zilver. Werd niet geanalyseerd (namelijk Bereiding No 26).
27 28 29 30 31 32 33 34	31 25 Jan. 1899 10 Maart 10 April 6 Juni 10 Oct. 28 Nov. 8 Jan, 1900	1 2 3 1 1 1		1.5432 2.3352 2.9552 1.1138 1.1631 1.4605 1.3296 1.0019	4.77 4.65 3.94 4.78 4.34 4.75 4.76 4.76	de bereiding had blijkbaar te lang geduurd.  cr werd gebruik gemaakt van een klein glazen schaaltje, zonder goed gevolg. (minimum).  zilveroxyde, inplaats van koolzuur zilver.

<sup>1)</sup> Zie Verhand. d. K. A. v. W. te Amsterdam (Eerste Sectie) Dl. VII. No. 17 (1899).

Vervolg op de gegevens betreffende de ontledings-snelheid bij gewone temperatuur van peroxy-zwavelzuur zilver. Bereidingen N°. 20 en 21. Reeds komen gegevens in dien zin voor, in de vroegere Verhandeling (zie deze, pag. 26). Dergelijke waarnemingen hebben wel eenige waarde als zoodanig, maar toch vooral in verband met overeenkomstige gegevens, zoo met betrekking tot peroxy-salpeterzuur zilver. Uit de cijfers blijkt dan genoegzaam, dat deze twee snelheden niet zonder eenige analogie zijn (zie tevens de vorige Verhandeling en andere, wat betreft peroxy-salpeterzuur zilver).

Peroxy-zwavelzuur zilver (vervolg: zie de vorige Verhandeling).

c	d	$e$	f	g	<i>h</i>	i	j
Nº 20.			22 Juni 1899. 22 Sept. " 22 Dec. " 22 Maart 1900. 22 Juni "	1.1945 gr. 1.1914 " 1.1902 " 1.1896 " 1.1889 "		0.0012 gr. 0.0031 " 0.0012 " 0.0006 " 0.0007 "	0.00007 gr. 0.0002 " 0.00007 " 0.00004 " 0.00004 "
c	d	e	f	g	h	i	j
Nº 21.			10 Juli 1899. 10 Oct. " 10 Jan. 1900. 9 April "	1.2519 gr. 1.249 " 1.248 " 1.2474 "		0.0018 gr. 0.0029 " 0.001 " 0.0006 "	0.0001 gr. 0.00017 , 0.00006 , 0.00004 ,

Ontleding bij gewone temperatuur van peroxy-salpeterzuur zilver (vervolg ¹)). Nadat Bereiding N°. 25 andermaal een jaar had gestaan, heeft men thans tot zijn beschikking vier perioden. Zooals kan blijken uit de cijfers der bijgaande Tabel schijnt de ontledingssnelheid wat grooter te worden, maar zich overigens op merkwaardige wijze genoegzaam te handhaven. Tevens blijkt, dat de hoeveelheid "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" welke is vrijgekomen, tot dusverre nog zeer verwijderd is van de theoretische hoeveelheid, zij deze 2 O op het molecuul der zwarte stof.

Peroxy-salpeterzuur zilver: 3  $Ag_2 O_2$ .  $N O_3 Ag$ . 2 O.

<i>c</i>	d_	e	f	g	h	i	j
Nº 25.	200 gr.		28 Nov. 1895. 15 Dec. 1896. 16 Dec. 1897. 16 Dec. 1898. 18 Dec. 1899.	5.7658 gr. 5.7492 " 5.7348 " 5.7158 " 5.6955 "		0.0166 gr. 0.0144 " 0.019 " 0.0203 ",	0.000052 gr. 0.000047 ,, 0.000063 ,, 0.000067 ,,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zie Verhand, d. Kon, Akad, v. W. te Amsterdam, (Eerste Sectie), Dl. VII, N. 2 pag. 28 (1899).

Over de bereiding van zilveroxyde (Ag, O), door verhitten van koolzuur zilver (CO<sub>3</sub> Ag<sub>2</sub>). Er wordt veel tijd vereischt, alvorens deze ontleding voor het grootste gedeelte heeft plaats gehad, en dat, in een langzamen stroom van droge lucht, en bij de temperatuur, waar de dissociatie aanvangt van het zilveroxyde (Ag, O), zijnde zoo ongeveer 190°—200° (zie de voorgaande Verhandeling), in welk geval het product veelal nog eenig koolzuur zilver bevat. Daarom heeft men het geheel zóó ingericht (met 't oog op het belang voor de electrolyse van azijnzuur zilver), dat de bereiding onafgebroken doorgaat tot het einde toe (namelijk dag en nacht). De tijd daartoe vereischt, is afhankelijk van verschillende omstandigheden, onder anderen van de wijze van plaatsing der V-buis in het kopervijlzel (zie de vorige Verhandeling), enz., dat grooten invloed kan uitoefenen op de temperatuur, aangegeven door den thermometer, waarvan het kwik-reservoir zich ongeveer bevindt op de hoogte van het benedenste deel der buis, met de stof; ook is de tijd ter ontleding afhankelijk van de snelheid van den luchtstroom, enz.. Eenige malen had de ontleding op voldoende wijze plaats (met het doel voor oogen) in vier dagen (dag en nacht), maar soms zijn daartoe noodig 6 dagen en meer, in welk geval het terugblijvende zoo ongeveer 84-85 p.c. bevat aan zilveroxyde, berekend op 100 gew. d. koolzuur zilver (de buis werd gewogen vóór en na de bereiding), terwijl de theorie vordert 84 p.c. zilveroxyde. De capaciteit van den gashouder (omkeerbaar) is ongeveer die van zeven liter, en doet dienst gedurende 24 uur (een snellere luchtstroom zou mogelijkerwijze de ontledingssnelheid een weinig kunnen bevorderen, en bijgevolg den tijd meer of min herleiden tot een minimum).

#### OVERZICHT.

Men laat hieronder volgen een overzicht der uitkomsten van de studie met betrekking tot het peroxy-azijnzuur zilver in de eerste plaats; waarna nog volgen eenige gegevens over peroxy-zwavelzuur zilver en peroxy-salpeterzuur zilver. In overeenstemming met het product der electrolyse van salpeterzuur zilver, heeft men met de twee anderen, drie vertegenwoordigers, om het zoo uit te drukken, van een zeker belangrijke reeks van verbindingen, vrij waarschijnlijk samengesteld (overigens ten deele uit een theoretisch oogpunt) uit zilverbioxyde ( $Ag_2 O_2$ ), en een zilverzout van een oxy-zuur, zijnde in deze gevallen, van azijnzuur, zwavelzuur en salpeterzuur. In deze

verbindingen schijnt het maximum van verzadiging door zuurstof te zijn bereikt, en dat wel, dank zij het zilverbioxyde, dat het zilverzout dezer oxy-zuren een voldoende mate van stabiliteit geeft, ten einde te kunnen bestaan onder gewone omstandigheden (ten minste lang genoeg; altijd heeft wat ontleding plaats), om er een grondige analyse van te kunnen doen.

- 1°. De proeven betreffende de electrolyse van een waterige oplossing van azijnzuur zilver zijn aanvankelijk gedaan met een en dezelfde oplossing, namelijk wat de eerste reeksen betreft; en dat met het doel, om te weten te komen, 1° welke de invloed is van de concentratie op de opbrengst, en de zuiverheid van de zwarte stof ¹); en 2° of een deel van het zout in oplossing ook is geoxydeerd in den zin der wel bekende reactie van Kolbe ²) (meer op indirecte wijze nagegaan).
- 2°. De methode ³), gevolgd ter analyse, komt in hoofdzaak neder op die bij peroxy-zwavelzuur zilver toegepast. Wel werd een poging gewaagd, om de zwarte stof bij gewone temperatuur met water te behandelen met het doel, een omzetting zooveel mogelijk te voorkomen van azijnzuur zilver in een ander zilverzout (die bij verwarming gemakkelijker zou intreden); maar men was genoodzaakt, daarvan voorloopig ten minste af te zien, in aanmerking genomen de buitengewoon lange tijd, die dan werd gevorderd voor de bepaling der zuurstof van het oxy-azijnzuur zilver (verondersteld deel uit te maken van het peroxy-azijnzuur zilver). Er zijn overigens nog vele analysen te doen, ook in een anderen zin, zal men kunnen beschikken over de noodige gegevens, en de vereischte contrôle hebben; het onderwerp liet namelijk niet toe, afdoende uitkomsten te verzamelen, vanwege de zeer beperkte hoeveelheid stof, waarover kon beschikt worden.
- 3°. Er werden analysen gedaan van het product  $^4$ ) van electrolyse; en tevens van het zilverbioxyde  $^5$ ), dat terugblijft bij behandeling met water (onder verwarming). Steunende op de gegevens, waarover thans valt te beschikken, is de verbinding (waarvan sprake is) te beschouwen als te bevatten de resten van zilverbioxyde ( $Ay_2$ ), en van een oxy-zout van zilver van een zuur, dat kan zijn azijnzuur, maar ook wel zou kunnen wezen een afgeleide er van,

i) Zie deze Verhandeling pag. 18, 19.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) 1. e. pag. 29.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) 1. c. pag. 22.

<sup>&#</sup>x27;) 1. c. pag. 4-21.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) 1. c. pag. 21.

zij dit b. v. glucolzuur, gluoxylzuur, enz. (in den vorm van oxyazijnzuur, oxy-glucolzuur, oxy-gluoxylzuur, enz.). Door gebrek aan de noodige hoeveelheid stof, is het ook nu onmogelijk, te zeggen, of de oorspronkelijke zwarte stof kristalwater bevat of niet; en hetzelfde geldt met betrekking tot het zilverzout, dat door water is uitgetrokken (nadat de "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" was uitgedreven). De oplosbaarheid 1) van dit zout schijnt overigens meer of min overeen te komen met die van azijnzuur zilver, en zoo ook de kristalvorm (ten minste van een deel der massa). De analysen, die wel het meeste vertrouwen verdienen, zouden kunnen spreken voor 3 O aan "gemakkelijk vrijkomende zuurstof" 2); uit een theoretisch oogpunt echter zou men meer geneigd kunnen zijn, de aanwezigheid van 2 O (en zelfs 1 O) als waarschijnlijk aan te nemen, en in dat geval b. v. 1 O in den vorm van  $H_2$  O, enz.<sup>3</sup>); zoodat de formule der oorspronkelijke zwarte stof (daarin de aanwezigheid veronderstellende van azijnzuur zilver) zou zijn terug te geven b. v. door de volgende:

$$x \ Ag_2 \ O_2$$
.  $CH_3$ .  $CO$ .  $O$   $Ag$ .  $y$   $O$ .  $z$   $H_2$   $O$ ,

nader (volgens de beschikbare gegevens):

3 
$$Ag_2$$
  $O_2$ .  $CH_3$ .  $CO$ .  $O$   $Ag$ . 3  $O$ , of b. v.:   
3  $Ag_2$   $O_2$ .  $CH_3$ .  $CO$ .  $O$   $Ag$ . 2  $O$ .  $H_2$   $O$ .

Talrijke analysen zijn trouwens nog te verrichten, zoo mede een directe bepaling van water en tevens van "gemakkelijk vrijkomende zuurstof", (met analyse 4)), en elementair-analyse der zwarte stof en van het zilverzout, enz., alvorens samenstelling en structuur genoegzaam zijn vastgesteld. Maar dit neemt niet weg, dat er in hoofdzaak weinig zal te veranderen zijn, indien men als voorloopige formule aanneemt b. v.  $3 Ag_2 O_2$ .  $CH_3$ . CO. O Ag. 2 O (de coëfficient van  $Ag_2$   $O_2$  zou ook wel eens gewijzigd moeten worden, maar dit is toch vrij onwaarschijnlijk).

Om zich eenig denkbeeld te vormen van de verwikkelingen, die zich zouden kunnen voordoen, verwijst men naar hetgeen in dien zin is gezegd (zie deze Verhandeling pags. 26, 28), te weten, dat

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zie de analysen pag. 4, 21.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zie overigens pag. 23.

<sup>3)</sup> Zie pag. 27, 28.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>) 1. c. pag. 26, 28.

zich drie verschillende gevallen kunnen voordoen met betrekking tot de omzetting van azijnzuur zilver tot de zwarte stof, en meer bedenkelijk, een samengaan dezer gevallen, als gevolg waarvan toestanden zouden intreden, die alleen met een betrekkelijk groote hoeveelheid stof zouden te ontwarren zijn. In ieder geval staat de hoofdzaak genoegzaam vast, dat er namelijk verbindingen bestaan van zilverbioxyde en een zilverzout van een oxy-zuur van organischen aard (gelijk dit is aangetoond voor salpeterzuur en zwavelzuur), in den bekenden zin; terwijl dit zuur is azijnzuur, of een afgeleide, in dit geval waarschijnlijk een zeer eenvoudig afgeleide.

 $4^{\circ}$ . Zij voor 't oogenblik als formule aangenomen 3  $Ag_2$   $O_2$ .  $CH_3$ . CO. O Ag. 2 O (die wel weinig zal afwijken van de waarheid), dus een moleculair-formule; en  $Ag_2$   $O_2$  voorstellende door Ag — O, dan zou het oxy-zout kunnen zijn:

$$CH_{3} \stackrel{O}{---} O \ {\it Ag}, \ \ {\rm dat} \ \ {\rm dan} \ \ {\rm veel} \ \ {\rm overeen}.$$

komst bezit met het oxy-salpeterzuur zilver:

$$O = O$$
 $N = O$  Ag. Daarmede zou dus ook het  $O = O$ 

peroxy-azijnzuur zilver veel overeenkomst hebben (zie boven) met  $3 Ag_2 O_2$ .  $N O_3 Ag$ . 2 O (zie overigens boven, over de aanwezigheid wellicht van 3 O in het dus gehecten peroxy-azijnzuur zilver). Het atoom koolstof zou dan bijgevolg optreden als hexavalent  $^1$ ) (en zoo ook  $^2$ ) bij aanname van 3 O, zie hierboven). Dit wil noodwendig niet zeggen, dat de koolstof als zoodanig optreedt.

Ter vorming van één molecuul peroxy-azijnzuur zilver (zij dit met 2 0), komen niet minder dan 17 moleculen van het oorspronkelijke zilverzout der electrolytische oplossing in werking (en hetzelfde kan worden gezegd van zilvernitraat tegenover peroxy-salpeterzuur zilver)<sup>3</sup>).

<sup>1) 1.</sup> e. pag. 27.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) 1. c. pag. 28.

<sup>3) 1.</sup> c. pag. 33.

5°. Zeer waarschijnlijk, moet in de electrolyse van azijnzuur zilver het bestaan worden aangenomen van twee, meer of min, parallelle reacties 1) (niet te verwarren met secondaire reacties), te weten, 1° de vorming van het peroxy-azijnzuur zilver, en 2° de reactie, genoemd die van Kolbe (het directe bewijs is nog te leveren). Argumenten voor deze opvatting vindt men in de betrekkelijk snelle vermindering van concentratie, in verband met het vrijkomen van gas (dat trouwens zuurstof zou kunnen zijn). Maar ook niet te vergeten, in de electrolyse van andere zouten van azijnzuur; en het is meer te beschouwen als een feit dan een veronderstelling, dat de reactie van Kolbe als tweede reactie optreedt (overigens wellicht minder van secondairen aard). In dien zin heeft men twee reacties, welke bij gevolg genoegzaam te gelijkertijd plaats hebben, zijnde deze (voor A):

$$A \left\{ \begin{array}{ll} a. & \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} \, \mathit{Ag} = \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} - + \mathit{Ag}; \\ b. & \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} - = \mathit{CH}_3 - \mathit{CH}_3 + \mathit{CO}_2, \\ & \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} - \end{array} \right.$$

terwijl mogelijkerwijze aanvankelijk optreedt de verbinding <sup>2</sup>):

is bij gevolg die, betreffende de vorming b. v. van oxy-azijnzuur zilver, teruggegeven in de volgende vergelijkingen 3):

$$\mathbf{B} \left\{ \begin{array}{ll} a. & \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} \ \mathit{O} \ \mathit{Ag} = \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} + - \mathit{Ag} \,; \\ b. & \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} \ \mathit{O} - = \underbrace{\mathit{CH}_3}_3 - \mathit{CO} \, > \mathit{O} + \mathit{O} \,; \\ \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} \ \mathit{O} - = \underbrace{\mathit{CH}_3}_3 - \mathit{CO} \, > \mathit{O} + \mathit{O} \,; \\ c. & \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} \, > \mathit{O} + \mathit{H}_2 \ \mathit{O} = 2 \ (\mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{OH}) \,; \\ \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} \, > \mathit{O} + \mathit{H}_2 \ \mathit{O} = \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} \ \mathit{Ag} \,. \, 2 \ \mathit{O} \,. \\ d. & \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} \ \mathit{Ag} + 2 \ \mathit{O} = \mathit{CH}_3 - \mathit{CO} - \mathit{O} \ \mathit{Ag} \,. \, 2 \ \mathit{O} \,. \end{array} \right.$$

6. Een overzicht is gegeven van alle Bereidingen, ook nieuwe 4), betreffende het peroxy-zwavelzuur zilver [zij dit: 5 Ag<sub>2</sub> O<sub>2</sub>. 2 (SO<sub>4</sub>. 3 O. Ag2), nadat neutralisatie (door koolzuur zilver) was ingevoerd, waardoor alleen een meer ernstige studie mogelijk werd 5). Tevens zijn er

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) l. c. pag. 28.

<sup>2) 1.</sup> c. pag. 30.
4) 1. c. pag. 31.
4) 1. c. pag. 37.
5) 1. c. pag. 40.

eenige gegevens opgenomen aangaande de zelfontleding van het peroxy-salpeterzuur zilver 1), aangezien thans kan beschikt worden over een periode van vier jaar; en mede overeenkomstige gegevens van peroxy-zwavelzuur zilver 2).

7. Het bestaan van peroxy-azijnzuur zilver (of een ander organisch zuur, zie hierboven), maakt het, met dat van peroxy-salpeterzuur zilver en peroxy-zwavelzuur zilver, vrij waarschijnlijk, dat men hier te doen heeft met geheel een reeks van verbindingen, waarvan de algemeene formule, hieronder gegeven, kan geacht worden het karakter uit te drukken, zij deze:

$$x - Ag_2 - O_2, \quad y - (R, \ r - O - Ag, \quad z - O);$$

in geval van het peroxy-salpeterzuur zilver is dan x=3, y=1,  $R=NO_2$ , r=1, z=2, want men heeft:  $3Ag_2O_2$ .  $NO_2$ . OAg. OAg. OAg. Deze verbindingen schijnen dit merkwaardigs te hebben, dat de verzadiging door zoogenaamde electrolytische zuurstof streeft naar een maximum in hoeveelheid, en bij gevolg, wat quantivalentie betreft. Ook sommige andere metalen zullen waarschijnlijk overeenkomstige verbindingen kunnen vormen, maar hiervan is nog niets bekend.

8. Een waterige oplossing van azijnzuur zilver, en zoo ook van zwavelzuur zilver, schijnen niet te worden aangedaan door een dergelijke oplossing van waterstof-bioxyde  $^3$ ) ( $H_2$   $O_2$ ), in den zin als electrolytische zuurstof dit vermag te doen (men ging uit van een zoutoplossing, die gediend had voor electrolyse, ten einde zooveel mogelijk onder gelijke omstandigheden te werken).

Genoemde reeks van verbindingen (zie onder 7.) bevat bijgevolg zilverzouten, hetzij anorganisch of organisch, die aanvankelijk, om het zoo uit te drukken, waren verzadigd geworden met zuurstof langs gewonen weg, en daarna zijn oververzadigd langs electrolytischen weg. Als eerste voorbeeld van een organisch zilverzout, biedt de electrolyse van azijnzuur zilver buitengemeen belang aan, en dat in den zin vooral in de Verhandeling aangeduid, maar toch bovenal met 't oog op de quantivalentie van het atoom koolstof, ingeval de structuurformule overeenkomt met die der twee andere zwarte verbindingen electrolytisch erlangd (overigens nog te bewijzen).

<sup>&#</sup>x27;) l. c. pag. 41.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) 1. c. pag. 11.

<sup>3) 1.</sup> c. pag. 26.

Maar een meer uitvoerige en dieper ingrijpende studie wordt vereischt, en in de eerste plaats van het product ontstaan bij electrolyse van azijnzuur zilver, dat den meer intiemen aard der koolstof schijnt te kunnen gelden; en alles, wat de eigenlijke natuur dezer grondstof betreft, kan niet anders dan van groote waarde zijn. Deze studie biedt, meer algemeen opgevat, ook hare technische zijde aan, in zooverre als kennis met betrekking tot de ophooping van zuurstof in eenig molecuul, al ligt hare toepassing vindt, en wel vooral, indien dit bereikbaar is langs electrolytischen weg, waardoor de tijd als bezwarende factor, als 't ware genoegzaam is buitengesloten. Toch wint de wetenschappelijke zijde het in beteekenis, en een meer grondige studie betreffende de electrolyse van azijnzuur zilver enz., in de richting die is aangegeven, zal niet anders dan moeten bijdragen, als gezegd, tot de kennis van den aard van de koolstof, wat aangaat het maximum van valentie. En de hoop wordt gekoesterd, dat de hoeveelheid stof geen hinderpaal zal opleveren tot een voortzetten der ingeleide studie.

Utrecht, 30 Juni 1900.

(20 September 1900).





## BIJDRAGE

TOT DE

# WETENSCHAPPELIJKE BIOGRAPHIE VAN G. J. MULDER.

HISTORISCH KRITISCHE BESCHOUWING

VAN ZIJN WERK:

# De Scheikunde der bouwbare Aarde

DOOR

J. M. VAN BEMMELEN.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

Deel VII. No. 7.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
Maart 1901.



# BIJDRAGE

TOT DE

# WETENSCHAPPELIJKE BIOGRAPHIE VAN G. J. MULDER.

#### HISTORISCH KRITISCHE BESCHOUWING

VAN ZIJN WERK:

# De Scheikunde der bouwbare Aarde

DOOR

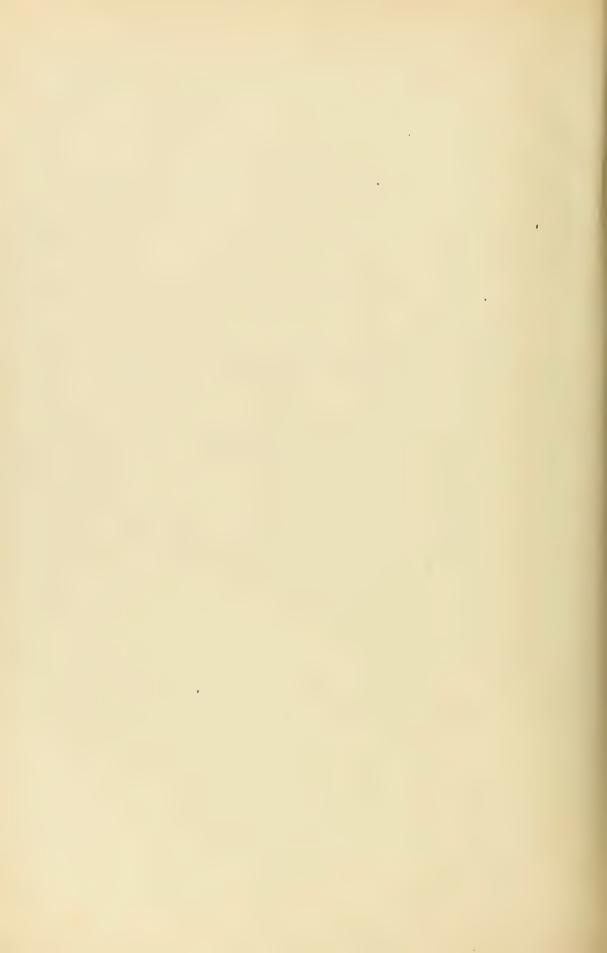
J. M. VAN BEMMELEN.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

Deel VII. N°. 7.

AMSTERDAM, JOHANNES MÜLLER. 1901.



# Bijdrage tot de wetenschappelijke Biographie van G. J. MULDER.

historisch kritische beschouwing van zijn werk: Scheikunde der Bouwbare Aarde

DOOR

#### J. M. VAN BEMMELEN.

#### INLEIDING.

In 1859 ondernam Mulder de taak om zich geheel op de hoogte te stellen van alles wat over de bouwbare aarde in verband met den plantengroei onderzocht en beschreven was, en om dit alles aan een kritisch onderzoek te onderwerpen. Zijn werk omvatte dus de Chemie van den bouwgrond. Hij las daarover oudere en jongere schrijvers, bracht de gansche litteratuur te zamen, en legde de uitkomsten nauwkeurig geordend in 4 deelen neder (1900 bladzijden groot). Dit reuzenwerk volbracht hij in één jaar (verschenen in 1860).

Tweeërlei doel heeft hij daarmede willen bereiken. Vooreerst om zich nauwkeurig rekenschap te geven van hetgeen na al dat onderzoek en na al die gegeven beschouwingen en theorieën als ware wetenschappelijke winst is verkregen, dus wat verklaard en wat niet verklaard is — ten tweede om de dwalingen en verkeerde richtingen te bestrijden, die zich naar zijne meening van de toepassing van de wetenschap op den landbouw hadden meester gemaakt, en om deze door betere inzichten te vervangen. En aangezien nu niemand meer dan Liebig daarvoor aansprakelijk was, zoo is in

zijn boek ook een voortdurende bestrijding van Liebig's leeringen geworden.

Niet medegesleept (zooals hij zegt) door een waan van den dag — eene humuspassie, eene mineraalpassie — heeft Mulder ernstig getracht zoo onpartijdig mogelijk te zijn, ook zichzelven niet sparende, door van alle proefnemingen het wezenlijke mede te deelen, ze kritisch te toetsen en te benuttigen, en aan iederen waarnemer zijn rechtmatig deel te geven. Hij heeft de denkbeelden der oudere schrijvers 1) Ingenhousz, De Saussure, Sennebier, Davy, Thaer, Decandolle enz. over plantenvoedsel en plantenvoeding, vruchtbaarheid, stalbemesting, den zuivelbouw, het ploegen enz. niet verworpen, maar ze vastgeknoopt aan het nieuwere en daardoor de historische ontwikkeling der wetenschap, door Liebig miskend en verstoord, weder op den goeden weg trachten te brengen. Hij heeft recht trachten te doen aan Way, Stöckhardt, E. Wolff, Lawes en Gilbert, Kühlmann, Völcker en vele anderen, door Liebig op de heftigste wijze bestreden, ja verguisd en op zijde gezet.

Hij heeft de ervaring der landbouwers, zooals die zich in de oude met goeden uitslag en sinds eeuwen gevolgde praktijken openbaart, niet verworpen, maar getracht om de waarheid uit te vinden, die er aan ten grondslag ligt <sup>2</sup>). Hij geeft geene afgeronde theorieën,

<sup>1)</sup> Zie bijv.:

II. 288-291. DE SAUSSURE'S Hoofdbeginselen, waarop de plantenvoeding steunt, zijn nog geldig.

<sup>365-367.</sup> De trage omzetting der humusstoffen door De Saussure erkend.

<sup>414.</sup> Het voedingsvocht in den bodem, naar De Saussure.

II. 474. Sennebier, Ingenhousz, De Saussure, Decandolle: Koolzuur der lucht is hoofdvoedsel der planten.

III. 188 en 218. De Saussure, Decandolle en anderen: De beteekenis der anorganische bestanddeelen der planten.

<sup>212.</sup> DE SAUSSURE: Beteekenis der phosphaten.

III. 2. Wolff en Stöckhardt: Nuttigheid der stikstofbemesting.

<sup>12-14.</sup> DE SAUSSURE: Ammonia der lucht en oplosbare stikstofverbindingen zijn het stikstofvedsel der planten.

<sup>15.</sup> DAVY: Salpetervorming in den bodem.

III. 219—225. Verdediging van De Saussure, Schwerz, Thaer, Berzelius, Gay Lussac, Boussingault, Payen tegen Liebig's bewering, dat deze mannen vóór 1840, dus vóór Liebig's uitspraken, de vruchtbaarheid uitsluitend aan humus en organische stoffen hadden toegeschreven.

Enz., enz., enz.

²) Zie bijv.:

III. 407. Afneming van de vruchtbaarheid eens bodems voor tarwe door gebrek aan stikstofhoudenden mest.

IV. 118—119 en 152—156. Verklaring van den ouden regel: Dierlijke bemesting is de beste. Wederlegging van Liebig's: Emancipation des Stalldüngers.

die den waan wekken, alsof de groote vraagstukken reeds opgelost zijn, maar stelt gedurig in het licht waar onze kennis nog armoedig en ontoereikend is <sup>1</sup>).

Het boek heeft daardoor twee groote verdiensten.

Vooreerst is het eene vraagbaak voor elk, die het standpunt der wetenschap in 1860 wil leeren kennen en het toen voorhanden materiaal wil raadplegen.

Ten tweede wijst het schier op elke bladzijde aan, wat nog onderzocht moet worden, welke vragen tot nieuw onderzoek uitlokken en in welke richtingen zich dat moet bewegen. De uitkomst heeft dan ook geleerd, dat de vorderingen die sinds gemaakt zijn zich voor een groot deel aan de vragen vastknoopen, die in dit werk zijn gesteld en behandeld.

De groote vraagstukken, die toen aan de orde waren, laten zich kortelijk aldus samenvatten: Eigenen zich de planten ook vrije stikstof toe of zijn alleen nitraten en ammoniakzouten stikstofvoedsel? Kunnen alleen anorganische stoffen de plant voeden of zijn ook organische stoffen (de humus) daartoe in staat? In welken vorm bevat de bodem eigenlijk de plantenvoedende bestanddeelen en wat beteekent het (toen kort geleden ontdekte) vastleggingsvermogen des bodems voor kali en andere bases, voor phosphorzuur en voor kiezelzuur? Nemen de planten de stoffen uit den bodem alleen in opgelosten toestand door hunne wortels op, of werken zij mede om de in den bodem vastgelegde kali, het vastgelegde phosphorzuur enz. los te maken en op te nemen? Is het waar, dat de anorganische stoffen in den bodem ten slotte alleen de vruchtbaarheid bepalen, in zooverre

IV. 137. De deugdelijkheid van den ouden tuinbouwregel: bemesten vroeg in het voorjaar, later gieren als de jeugdige plantjes ont'uiken.

204-257. De praktische regels in den wisselbouw, enz. enz.

258. Goede graanoogsten op onvruchtbaar grasland na scheuring (Serrurier: Boerengoudmijn 1807).

243. Zomerploegen. (SERRURIER).

Enz., enz., enz.

<sup>1</sup>) Zie bijv. over de organische stoffen in den bodem I 367.

Zoo ook omtrent de vraag of planten organische stoffen opnemen II 407.

- Of de luchtstikstof wel werkeloos is I 315 vgg.
- Hoe de stikstof in den humus aanwezig is I 435, III 45-55.
- Dat de werking van de zuurstof, van de organische stoffen, van de vochtigheid, van de temperatuur, in den bodem nog zoo weinig bekend is II 292—308.
- Welk het nut is van het draineeren, een verschijnsel waarbij te veel factoren medewerken wier werking wij nog niet kennen IV.
- Waarom leguminosen een goede voorvrucht voor granen zijn, en of zij dan soms de luchtstikstof assimileeren.

Enz., enz., enz.

koolzuur en ammonia altijd genoeg door den dampkring worden aangevoerd? Is de uitputting van den bodem voor een bepaald gewas alleen aan gebrek aan de voor eene bepaalde kultuurplant noodige minerale bestanddeelen toe te schrijven? Kan de vruchtbaarheid van den bodem reeds enkel door aanvoer van minerale meststoffen hersteld worden?

#### HOOFDSTUK I.

## De theoretische vraagstukken.

§ 1. Samenstelling van den bouwgrond en stofwisseling daarin.

De samenstelling van den bouwgrond is het uitgangspunt van Mulder's werk. Het inzicht, dat hij daarover uit al de voorhanden waarnemingen meent te mogen afleiden ligt aan al zijne beschouwingen over de werkingen in den bouwgrond, over deszelfs vruchtbaarheid en onvruchtbaarheid, over de voedselopname der planten, ten grondslag en doorloopt als een leidende draad het gansche boek.

Die samenstelling werd toen nog uiterst gebrekkig voorgesteld. MULDER nu stelt voor het eerst op den voorgrond dat als belangrijkste bestanddeel der bouwaarde de geleiachtige stoffen te beschouwen zijn, die wel onderscheiden moeten worden, 1° van de onverweerde deeltjes (kwarts en silicaten), 2° van losse stoffen, die sommige bodems wel eens in overmaat bevatten, zooals kalk en magnesia als koolzure kalk en koolzure magnesia, phosphorzuur als phosphorzure kalk, vrij ijzeroxyde (waarbij nooit vrije aluinaarde), 3° van de kleine hoeveelheid sulfaten, chloruren, nitraten, zouten met organische zuren, ammoniakzouten, welke tijdelijk in het bodemvocht in oplossing zich bevinden. Die geleiachtige stoffen zijn hem het essentieele van de vruchtbaarheid; zij zijn in geringe hoeveelheid in schrale zandgronden, in groote hoeveelheden in vette kleigronden aanwezig. Zij bestaan uit de humusstoffen en uit komplexe aluinaarde — ijzeroxydule en oxyd — silicaten in geleiachtigen toestand, die de vier bases (kali, magnesia, kali, natron) en tevens phosphorzuur en humuszuren in hun komplex kunnen opnemen. In zuren zijn zij oplosbaar, zoodat zij de stoffen zijn die de aluinaarde en verder het grootste deel van het ijzeroxyd (oxydule), de kalk, magnesia, natron, kali, het phosphorzuur, de humuszuren leveren, welke door uittrekking der aarde met zoutzuur in oplossing worden verkregen, onder vrijwording van kiezelzuur. Dit laatste kan door alkaliën geheel opgelost worden. Hij geeft ze den naam van zeolithische silicaten, welke benaming minder juist is, waarom ik ze in het vervolg geleiachtige silikaten zal noemen.

Uit dit alles blijkt, dat Mulder in de beroemde proeven van Way over deze door hem kunstmatig uit waterglas en kalk-magnesiaijzeroxyd enz. bereide zouten den sleutel heeft gezocht om in de samenstelling der bouwaarde en hare vruchtbaarheid voor de plantenvoeding door te dringen. De uitkomst heeft bewezen, dat hij daarin grootendeels juist heeft gezien en dat hij de belangrijkheid van Way's proeven, zoozeer door Liebig miskend 1), in het ware licht heeft gesteld. Het chemisme, dat in de aarde plaats heeft en aan de plantenvoeding ten goede komt, wordt door Mulder voornamelijk in dit bestanddeel gezocht.

Ofschoon nog niet de onbepaalde (niet chemische) verbindingen of absorbtie-verbindingen aannemende — hetgeen eerst na twintig en meer jaren zou opkomen en ook thans nog door velen niet ingezien wordt — zoo onthoudt Mulder zich wel om aan deze stoffen chemische formulen volgens bepaalde verhoudingen toe te kennen. Hij schrijft aan dezelve een zeer komplex karakter toe en spreekt slechts van binding van bases en ammoniak aan geleiachtige kiezelzure aluinaarde. Hij spreekt van de binding van phosphorzuur door het *gelatineuse* ijzeroxyde en de *gelatineuse* aluinaarde, en van de vermindering van dat bindend vermogen door de koude en den tijd, waarbij het ijzeroxyd minder oplosbaar in zuren wordt. Hij wijst evenzoo op eene verbinding van ijzeroxyde met kalk 2). Hij is als het ware na daaraan toe, om de absorbtie-verbindingen aan te nemen. Voor het phosphorzuur gebruikt hij de uitdrukking: "op onbekende wijze geïncorporeerd". Hij onderscheidt die binding van de chemische welke bij zouten voorkomt, want deze beschouwt hij als zuren met bases tot zouten chemisch vereenigd. Toch neemt hij ook voor deze aan dat zij gebonden kunnen worden in het gelei-

<sup>1)</sup> Liebig noemt Way's ontdekking: eine Theaterdecoration.

IV. 111. Das ganze Gebäude der Theorien der Herren Way und E. Wolff zerfällt in Staub und Schutt. Alles ist Selbsttäuschung, Theaterdekoration. Es ist aber zu allen Zeiten so gewesen; immer hat die alte Lüge an der Thür gestanden, wenn das noch junge Kind der Wahrheit Einlass begehrte." (Liebig in 1855).

In 1858 noemt hij weder Ways proefnemingen belangrijk voor den praktischen en theoretischen landbouw. II. 164-167.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) II. 93—95.

achtige komplex, "deze doordringende op physische wijze" ¹). Dat dekt dus hetgeen wij thans noemen: geabsorbeerd.

Aan de gelatineuse bestanddeelen, humus en geleiachtige silikaten, kent hij dan ook inzonderheid het absorbtie-vermogen toe, inzonderheid van eene groote hoeveelheid water en van gassen, van bases, van ammoniak, zouten enz. Gebruikt hij daarbij het woord "physische aankleving dan bewijst dit alleen dat hij die absorbtie niet van adsorbtie onderscheidt. Wel onderscheidt hij deze gevallen van absorbtie van het geval, waarbij chemische uitwisseling van bases tevens plaats heeft — eene onderscheiding welke door zoovelen zijner tijdgenooten verzuimd wordt.

Het belangrijkste van Mulder's arbeid is voorzeker de wijze, waarop hij het chemisme toelicht dat in deze stoffen plaats heeft. Hij voert daarbij alles aan uit de litteratuur <sup>2</sup>) wat dienen kan om te bewijzen, dat de chemische werkingen zoo dikwijls niet afloopen (wij spreken tegenwoordig van omkeerbare reaktiën), zoodat (in den zin van Berthollet) zich een toestand van evenwicht vormt tusschen de verschillende zouten in oplossing, of tusschen opgeloste zouten en onopgeloste zouten waarvan de bases kunnen wisselen. Hij brengt zulks in verband met den invloed dien twee en meer zouten op elkanders oplosbaarheid hebben, waardoor ook onoplosbare eenigszins oplosbaar worden; zooals bijv. phosphorzure kalk in zoutoplossingen. Mulder noemt dit: de verdeeling van het chemisme en beschouwt die terecht als het snoer om den weg te vinden in de warreling der toestanden <sup>3</sup>).

Hoogst merkwaardig voor dien tijd zijn M. volgende woorden <sup>4</sup>): "Besliste toestanden kunnen tusschen twee stoffen, die op elkander "chemisch inwerken, optreden; zooals bij het ontstaan van neer-"slagen — bij het doorvoeren van eene elektrieke vonk door een "gasmengsel — bij kristallisatie of op andere wijzen, als wanneer "eene konstante verbinding uittreedt. In die gevallen treden de "vaste verhoudingen op in al hare kracht. Doch in andere toestan-"den ontsnappen die vaste verhoudingen; overal is wankelbaarheid "van chemisme waar vele stoffen onderling zijn gemengd."

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) III. 467.

II. 112-128. Hierbij worden eenige proeven zijner leerlingen vermeld.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zoo de proefnemingen van Debus, Marguerite, Gladstone, Revnoso, Mohr, Rose, Malaguti en zijne eigene over  $Ag\ Cl$  met eene oplossing van  $Ag\ NO^3$  of van  $Na\ Cl$  (I. 4—17).

Zoo behandelt hij ook uitvoerig het evenwicht tusschen geleiachtig  $Si~O_2$ , koolzuur en alkali (kali of ammoniak). I. 171—175.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) II. 4, 39, 65—67, 129—132.

<sup>4)</sup> II. 6.

In een mengsel van zouten in oplossing moet men dus naar Mulder aannemen, dat van de mogelijke onderlinge verbindingen zekere, hoeveelheden aanwezig zijn 1). Hij komt er dus reeds toe om in een welwater niet een sulfaat, een chloruur, een nitraat enz. aan te nemen, maar zooveel sulfaten, chloruren, nitraten als er bases zijn of liever één zout; zoo stelt hij dan reeds voor (in 1860) om te schrijven

$$\begin{bmatrix} SO_4 \\ NO_3 \\ Cl \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Na \\ Ca \\ Mg \\ K \end{bmatrix}$$

d. i. de zuurradikalen ter eener en de basische radicalen ter anderer zijde <sup>2</sup>). Slechts een enkele chemicus heeft bij zijne analysen van aarden, van natuurlijke waters, van moederloogen enz. Mulder's voorbeeld sinds jaren nagevolgd, en nog heden wordt die noodzakelijkheid nog door weinigen ingezien, zoodat Ostwald (vóór korten tijd) het noodig vond, daarop aan te dringen.

Bij die niet afloopende reaktiën tusschen verschillende stoffen in wat wij thans een homogeen en een heterogeen stelsel noemen, stelt MULDER de zoogenoemde massawerking bij deze omkeerbare reaktiën reeds in het juiste licht. Hij erkent dus 1° dat het evenwicht afhangt van de koncentratie der oplossing van elk zout, zoowel in de oplossing als in het geleiachtig silikaat of humaat, 2° dat de reaktiën alleen tot het einde kunnen gevoerd worden, als men eene oplossing telkens vernieuwt; 3° dat de gelatineuse stof een eigen bindingsvermogen heeft voor elke basis, en dat dit vermogen sterker is voor de kali dan voor de kalk enz. Hij kan dus de absorbtieproeven op juiste wijze toelichten: Eerstens de absorbtie van bases door de gelatineuse stoffen (de geleiachtige silikaten, humusstoffen) uit hare oplossingen tot een zeker evenwichtsbedrag en buiten aequivalent verhouding, en ten tweede eene aequivalente uitwisseling der bases tot een zeker evenwichtsbedrag (dus niet afloopend) ³), wanneer eene bouwaarde

Men vindt evenwel bij Mulder nog niet de nauwkeurige onderscheiding van 1e de niet afloopende reaktieën (tusschen zuren en bases, bases en zouten, zouten en zouten), 2e gedissocieerde chemische verbindingen, 3e de (niet chemische) verbindingen in onbepaalde verhouding tusschen twee of meer amorphe stoffen — ofschoon hij op alle doelt. Dit moet bij de lezing wel in het oog gehouden worden. De dissociatie-proefnemingen en theorie van St. Claire-Deville en Debray dagteekenen van 1857—1864. In 1864 kwam eerst de beroemde verhandeling van den eersten uit: Leçon sur la dissociation.

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>) II. 4—6.

<sup>3)</sup> II 39 sqq.

met oplossingen van een kalizout of van een kalkzout enz. of een mengsel daarvan, wordt behandeld.

Hij kan Liebig en zijn navolgers (Zöller, Henneberg, Stohmann, Brustlein) weerleggen, die deze verschijnselen door hunne theoriën verduisterden 1) maar daarentegen aan Völcker recht doen wedervaren. Bovendien stelt de boven ontwikkelde beschouwing MULDER in staat om de eenzijdigheid, die nog aan Way's theorie aankleefde, op te heffen 2). Way had voor die geleiachtige silikaten een verwantschapstabel opgemaakt, volgens welke de kalk in de oplossing de natron uit het silikaat verdrong (zoodat kalk en natron uitwisselden d. i. elkander substitueerden terwijl het zuur op zijne plaats bleef), vervolgens de kali de natron, en de ammoniak wederom de kali verdrong. Mulder toont aan, dat dit te ver gaat, want de verdringing is noch volledig noch eenzijdig. Zij is afhankelijk van de initiale koncentratie aan silikaat en oplossing beiden, zoodat elke basis ten deele de anderen verdringen kan. De kali en de ammoniak worden wel het meest onder uitwisseling geabsorbeerd, omdat zij het sterkst gebonden worden, maar eene kalkoplossing of eene natronoplossing kan eenige kalk of natron tegen de drie andere bases uitwisselen. Steeds stelt zich een evenwicht in tusschen het geabsorbeerde en het opgeloste. De overeenkomst tusschen de verschijnselen, welke toen omtrent de zoogenaamde metamophose der gesteenten bekend waren, en de absorbtieverschijnselen in bouwaarde wordt door Mulder uitvoerig aangetoond. Ook de humuskomplexen in de bouwaarde bezitten dezelfde eigenschappen. Zij kunnen zelfs bases aan opgeloste zouten met zwakke zuren onttrekken zooals aan karbonaten en silikaten 3).

De gelatineuse silikaat- en humuskomplexen zijn alzoo naar Mulder "de opbergers en bewaarders der plantenvoedingsstoffen", — de assimileerende en konserveerende elementen. Zeer merkwaardig schetst Mulder een zekeren initiaaltoestand van rust, waarin men zich den normalen, dus met eene zekere vochtigheid voorzienen bodem kan voorstellen. "Verbleef dus hetgeen in den

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Liebig kende aan de uitwisseling der bases bij de absorbtieverschijnselen nu eens waarde toe, dan weder niet (zooals Mulder aanwijst). Way's beschouwingen verwerpende, dat de basas elkander verdringen naarmate zij sterker geabsorbeerd worden, zoo wil Liebig hierin "eene eigene Polizei des Bodens" erkennen, hetgeen natuurlijk door Mulder bestreden wordt.

AD. MAIJER getuigt van die uitspraak van Liebig: "das war eine teleologische Anschauung, die sich der echten Naturforschung immer als feindlich erwiesen hat. Lehrb. Agr. Ch. II. 1, 99.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) I 49 sqq.

<sup>3)</sup> II 152

"bodem voorhanden is alles te samen gemengd, dan zou er na "nitwisseling een evenwichtstoestand ontstaan tusschen alles wat "aanwezig is en scheikundig op elkander werken kan, oplosbaar en "onoplosbaar. Dan zouden er twee zelfstandig scheikundige, zeer "komplexe, groepen gevormd zijn, onderling gemengd; eene oplos"baar, eene onoplosbaar; een soort van gesteente, door water in "tweeën deelbaar. Beide zijn zoo komplex als er bases en zuren "in den bodem zijn <sup>1</sup>)".

In dien toestand van rust brengen nu allerlei agentien beweging aan. Door het chemisme in den bodem worden uit de gelatineuse komplexen de bases, het phosphorzuur, de ammoniak losgemaakt. Water reeds vermag daaruit van al die bestanddeelen iets op te lossen 2), nog meer vermogen dat koolzuur, ammonia, zoutoplossingen, organische zuren, waarbij zich altijd de boven beschrevene evenwichten instellen tusschen oplossing en binding — zooals deze evenwichten ter eener zijde van de koncentratie der oplossing en der gelatineuse stof aan oplosbare of uitwisselbare bestanddeelen, en ter anderer zijde van de bindingskracht afhankelijk zijn.

De dienst der organische stoffen in ontbinding, waarbij koolzuur, organische zuren en ammoniak ontstaan, en reduktiën plaats vinden, wordt daarom door Mulder zeer groot geacht, en uitvoerig nagegaan<sup>3</sup>).

Hij weerlegt hen, die de beteekenis der organische stoffen ontkennen of verkleinen. Zij wekken een chemisme op dat van geene
anorganische stoffen kan uitgaan. De verschijnselen, die de op- en
neergaande beweging van het bodemwater in den bodem voortbrengt,
de verplaatsing der bestanddeelen in de komplexen, de vorming
van oerbanken, de vorming van eene reduktie- en oxydatielaag
in den bodem, zij zijn alle toegelicht met behulp der geschetste
evenwichtswetten 4). Mulder kon eene juiste kritiek uitoefenen op
de Lysimeterproeven van Fraas 5) en de meeningen weerspreken, die
Liebig, Fraas en Zöller daaraan vastgeknoopt hebben; namelijk:
dat deze oplossingen een beeld zouden geven van de koncentratie
der oplossingen in de omgeving der plantenwortels. Als in de
Lysimeters (bakken die op eene zekere diepte in den grond geplaatst

<sup>1,</sup> TT 19

VÖLCKERS proefnemingen worden inzonderheid aangehaald. II 195-203.

<sup>8)</sup> II 343-392.

s) Een voorbeeld: Als het regenwater op den bodem valt, zal het in de bovenste laag uit de zeolitische- en humus-komplexen bestanddeelen oplossen, maar in eene volgende laag zal het water anders inwerken, omdat het reeds zouten enz. bevat. Het zal oplossen of afgeven, al naarmate de laag te rijk of te arm is aan eenig bestanddeel om met het gehalte der oplossing aan dat zelfde bestanddeel evenwicht te maken. II. 253.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) II. 230—246.

worden) of in de drains water vloeit, dan is dit tengevolge van de regens, die snel door de aardlagen gedrongen zijn, en geen tijd hebben gehad zich met de gelatineuse silikaat- en humus-komplexen geheel in evenwicht te stellen. De samenstelling van dat water geeft dus niet aan wat in het bodemwater in den regel in oplossing is en den planten wordt aangeboden, noch wat uit den bodem in den regel wordt weggevoerd. Daarbij is bovendien voorbijgezien, dat het water zich kapillair in den bodem op en neer beweegt, afhankelijk van den verschillenden vochtigheids-toestand der bodemlagen. Op dezelfde gronden als door Mulder werden weldra daarna de meeningen van Liebig, Fraas en Zöller door Schuhmacher 1) in 1862 wederlegd.

## § II. De voeding der planten.

#### a. Opname in opgelosten of in nietopgelosten toestand.

Dat Mulder de meening van Liebig verwerpt, dat de planten de nuttigste bestanddeelen (phosphorzuur en bases) niet in opgelosten toestand uit den bodem zouden bekomen, op grond van het bindend vermogen der aarde (de absorbtie), laat zich begrijpen. Hij heeft toch aangetoond dat van die gebonden stoffen altijd een deel in oplossing moet zijn, en gedurig vernieuwd wordt naarmate de planten ze in zich opnemen en verwerken. Hij grondt zich verder, zooals thans allen doen, op de waterplanten, en op het kweeken van planten in waterige oplossingen. Maar proefnemingen over eene oplossende kracht, die van de worteleellen zelve op de gebonden bases en het gebonden phosphorzuur uitgaat, zijn Mulder nog niet bekend. Hij kan dus deze niet aanvoeren. Hij ontkent die werkingen wel niet, maar houdt ze niet voor waarschijnlijk.

Het onderzoek leerde evenwel weldra het tegendeel. In hetzelfde jaar dat Mulder's boek verscheen, publiceerde Sachs <sup>2</sup>) de welbekende proeven van de aanvreting van plaatjes marmer, dolomiet, osteoliet door de wortels van ontkiemende zaden. Hij bevond dat de uiterst dunne huid der wortelharen met eene zure vloeistof doortrokken is, die oplossend werkt op de omgeving <sup>3</sup>). In zijne proeven nam hij waar, hoe de worteltjes, na door eene daarboven liggende

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Ad. Maijer vermeldt zulks in zijn leerboek en voegt er bij: De meeningen van L., Fr., en Z. worden krachteloos door dit feit: Drainwaters en Lysimeterwaters verzamelen zich alleen in de buizen of bakken en vloeien ingeval het regent. Dan heeft de bodemoplossing geen tijd, om zich met de absorbtieve krachten in evenwicht te stellen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Botan. Zeit. 1860 S. 118.

<sup>3)</sup> DYER meent dat dit zuur eitroenzuur zoude zijn.

laag zand loodrecht te zijn doorgedrongen, zich in horizontale richting tegen het plaatje aanlegden en nevenwortels vormden, welke het plaatie op alle plaatsen van aanraking aantastten. Voorts toonde Sachs aan, hoe de wortelharen zich in de innigste aanraking met den bodem bevinden. De welbekende afbeelding van Sachs 1) is in alle handboeken en leerboeken overgenomen. Zij toont aan hoe ontzaggelijk groot het opzuigende oppervlak eens wortels is. Elk wortelhaar kan wel weinig opnemen en kort functionneeren (slechts weinige dagen), maar hun aantal bedraagt millioenen, die door nieuwe millioenen worden vervangen. Door het zure vocht in den wand der cellen werken zij dus oplossend op de onoplosbare zouten en on de geabsorbeerde bases en phosphorzuur. Sachs heeft dit meenen te bewijzen door zijne turfproef. Hij heeft turf phosphorzuur en kali doen absorbeeren, en zoo lang met water uitgewasschen, tot dat water niets merkbaars meer oploste. Slechts het allersterkst gebondene deel van de geabsorbeerde kali en phosphorzuur was nog in de turf aanwezig Toen nu in deze turf, na verbrokkeling, zaden van mais, tarwe, tabak, boonen enz. werden gezaaid, konden deze tot ontkieming en volkomene ontwikkeling, met overvloeeige zaadvorming, gebracht worden, terwijl het voedingsvocht slechts chloruur, sulfaat en nitraat van kalk en magnesia maar geen kali en geen phosphorzuur bevatte. Sachs leidt daaruit af, dat de zure vloeistof in den wand der opzuigende cellen de sterkst geabsorbeerde kali en phosphorzuur tot oplossing heeft gebracht en heeft moeten brengen. zoude de plant kali en phosphorzuur ontvangen. 2)

De vereischte hoeveelheid voedsel en de gang der stofwisseling in de plant vielen buiten het bestek van Mulders werk. Hij behandelt alleen de opname van voedsel in het algemeen <sup>3</sup>) door de opzuiging van het water en de daarin opgeloste bestanddeelen, zooals deze toen verklaard werd door de osmose en door de chemische werking in de plant zelve <sup>4</sup>), waardoor minerale bestanddeelen worden vastgelegd in de organen, en opslurping van nieuwe hoeveelheden wordt bevorderd. Maar van de osmotische verschijnselen met betrekking tot de opgeloste stoffen, die uit het water door de vliezen heen-

<sup>1)</sup> SACHS. Vorles ü. Pflanzenphysiol. S. 239 2te Aufl. 1887.

<sup>2)</sup> Ik wil die bewering niet tegenspreken, maar ik moet toch opmerken dat Sachs hier de wisselwerking van opgeloste bestanddeelen op geabsorbeerde bestanddeelen, door Mulder zoo sterk op den voorgrond gebracht, geheel voorbijziet. De bodem werd gedrenkt met eene zoutoplossing, die door uitwisseling de geabsorbeerde kali en phosphorzuur in oplossing kan brengen — zij het dan in geringe mate — als zuiver water zulks niet vermag. Is het geheel zeker dat het bedrag daarvan niets te beteekenen heeft?

³) III. 131—188.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>) III. 137.

dringen, waren toen nog alleen de proeven over dialyse door Graham (van 1855) bekend <sup>1</sup>). Hij kon nog niet weten dat de oplossing in de wortelcellen zich veel meer verrijkt uit de bodemoplossing dan aan den regel van De Saussure <sup>2</sup>) beantwoordt, en dat vooral kali, ammoniak, salpeterzuur zoo sterk osmotisch inwerken.

#### b. Kunnen organische stoffen tot voedsel dienen.

Of ook organische bestanddeelen van den bodem (zouten van humusachtige zuren enz.) in de planten worden opgenomen, was toen nog een brandend vraagstuk, omdat men de humus als eene onmisbare voedingsbron voor de planten had beschouwd. Liebig beweerde steeds, dat hij aan deze dwaling een einde had gemaakt; hij en zijne aanhangers ontzegden alle beteekenis aan de organische stoffen als voedsel voor de koolstof in de planten en namen alleen mineraal voedsel aan. Mulder wikt zorgvuldig alle proefnemingen ter bevestiging en ter bestrijding. Hij toont geschiedkundig aan, dat ook de voorgangers het nut en de beteekenis van mineraal voedsel erkend hebben, al schreven zij ook aan de humus eene voedende kracht toe. Trouwens Liebig zelf deelt mede, dat acidum uricum uit eene oplossing door de planten wordt opgenomen 3). Toch acht MULDER onze kennis nog veel te armoedig om den dienst der organische stoffen van den bodem ook in dit opzicht voldoende toe te lichten, zoodat het mogelijk blijft dat oplosbare humusverbindingen (humaten, krenaten, apokrenaten) in de wortels opgenomen worden en tot voedsel kunnen dienen. Thans wordt dit niet meer betwijfeld 4), al is niet streng bewezen, dat de wortels der planten, door het vocht der celwanden, bij die opname en toeeigening (Assimilatio) geene gistende of oxydeerende werking op de humus-

<sup>1)</sup> MULDER bepaalt zich tot deze zinsnede: Naar Graham (Ann. de chimie et de Phys. [3] XLV, 5) is de osmose voor een aanzienlijk deel het product van reaktie tusschen de poreuse wanden of vliezen en de osmoseerende stoffen. III. 143.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>, DE SAUSSURE leidde (1804) uit zijne proefnemingen af, dat de wortels uit eene zoutoplossing meer water dan zout opslurpten, zoodat de oplossing sterker werd.

<sup>8)</sup> II. 439.

<sup>&</sup>quot;) Ofschoon sommige oplosbare humusstoffen niet door organische vliezen diffundeeren (Detmer 1871), zijn er andere die wel diffusiebel zijn (Peterman 1882). De zeer gunstige werking van humuszure kalk in waterige oplossing bij waterkulturen is nog onlangs door Bréal (1894) waargenomen. Voorts wordt thans erkend dat chlorophyllvrije plantenparasieten (sommigen zelfs die chlorophyll bevatten zooals Viscum album Melampyrum) organisch voedsel verbruiken. Sommige groene planten behoeven eenen aan organische stoffen rijken bodem. Hoogstwaarschijnlijk kunnen vele planten zich met enkel organische, zoowel als met beide voeden. Kiemplanten kunnen volgens v. Tieghen's proeven zich met organische stoffen, die hun aangeboden worden, voeden. Ook de opname en toeëigening van stikstofhoudende organische stoffen (amidachtige verbindingen) door sommige planten is bewezen. (Zie Maher's Lehrbuch der Agricultur Chemie, I. 79—82).

stoffen uitoefenen. Is die opname van humusstoffen voor onze kultuurplanten van geringe beteekenis (Ad. Mader), voor woudboomen beteekent zij des te meer. Hoogst belangrijk is de ontdekking van B. Frank (1885, 1894), dat bij Cupuliferen en Coniferen de boschhumus tot voedsel dient, ten gevolge eener symbiose van zwammen met de wortels dier boomen. 1).

#### c. Bronnen der stikstofvoeding.

Een tweede brandend vraagstuk betrof toen de bronnen voor de stikstofvoeding der planten. Liebig kende zich de eer toe, dat hij de ammonia in den dampkring als de *ceniqe* oorspronkelijke bron <sup>2</sup>) voor de stikstof in de planten had aangewezen 3). De stikstof der lucht kon dus geen plantenvoedsel zijn. De beroemde proeven van Boussingault, toen reeds bekend, schenen het vermogen daartoe aan de luchtstikstof geheel te ontzeggen. Ville was de eenige die het tegendeel vol hield. Mulder erkent dat zijne eigen proeven (van 1845) welke eene opname van vrije stikstof aantoonden, te onnauwkeurig waren om die uitkomst te bewijzen, doch acht het evenzeer onbewezen dat de luchtstikstof op geenerlei wijze aan de plantenvoeding kan deelnemen. Hij hecht gewicht aan de proefnemingen van VILLE, al acht hij ze vooralsnog onvoldoende. Hij wijst vooral daarop, dat naar Lawes en Gilbert 4) de Leguminosen de beste vóórvruchten voor de tarwe zijn, ofschoon zij zelve weinig behoefte aan eene stikstof-bemesting hebben, en dat Ville 5) den bodem, na een gewas van Erwten of Boonen, rijker aan stikstof gevonden heeft. Hij vraagt zich daarom af, of ook soms de Legiminosen een bodem achterlaten, waarin de stikstofhoudende humus

<sup>&</sup>quot;) De zwammen zijn organisch vergroeid met de wortels, met name de jongste zuigwortels, zoodat deze met een zwammantel omgeven zijn (eene Mikrorhiza) en wortelharen missen. De zwammen behooren waarschijnlijk tot de Tuberaceae (truffels) of Hymenogastres. Zij voeren voedsel toe en zijn humuseters. Op een normalen goeden pijnboomengrond behoeven deze boomen de wortelzwammen ter vorming van deze mikrorhizae en voor hunne goede ontwikkeling. Dit verschijnsel is waargenomen bij pijnboomen (sparren, dennen), haagbeuk, hazelnoot, beuk, eik, kastanje, wilg, popel. Het komt voor, mits in boschhumusgrond, in alle gronden, streken, leeftijden en aan alle wortels. Daar in die wortels salpeter ontbreekt, die anders wel in de zuigwortels aanwezig is, zoo is het hoogst waarschijnlijk — zoo niet zeker — dat de zwammen vooral stikstofhoudend voedsel aanvoeren.

<sup>2)</sup> Sekundair zou de stikstof dus voorhanden zijn in de ammonia door rotting van stikstofhoudende organische stoffen ontstaan, of in het salpeterzuur uit de ammonia door oxydatie gevormd.

<sup>3)</sup> MULDER toont aan, dat DE SAUSSURE reeds in 1804 op de beteekenis van die ammoniak gewezen heeft.

<sup>4)</sup> III. 56.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) III. 106 sqq.

zoo gewijzigd is, dat de stikstof toegankelijker voor de tarwe geworden is, — en bovendien ontkent hij de mogelijkheid niet dat de luchtstikstof onder bepaalde omstandigheden aktief kan gemaakt worden en aan de voeding deelneemt. Hij kan daarvoor wel niets anders bedenken dan eene oxydatie derzelve door Ozon, of door op andere wijze aktief geworden zuurstof 1), maar het vraagstuk laat hij open. Hoe wijs hij daarin gezien heeft, is nu gebleken. Hellriegel heeft het vraagstuk opgelost. In Symbiose met eene bakterie schuilt in de wortelknolletjes der Leguminosen en in andere planten het vermogen om de luchtstikstof te assimileeren. Daarom hebben de Leguminosen geene bemesting met ammonia of salpeterzuur noodig; daarom laten zij den bodem met stikstofverbindingen verrijkt achter.

#### HOOFDSTUK II.

## De praktische vraagstukken.

Zich grondende op de door hem ontwikkelde inzichten omtrent de samenstelling en het chemisme des bodems, en deze kritisch verbindende met de praktische ervaringen en gedane kultuurproeven heeft Mulder de vraagstukken toegelicht, die voor den praktischen landbouw van belang zijn — zooals: "Waarin bestaat de vruchtbaarheid van den grond? Wat leeren de grondanalysen? Waardoor wordt een bodem onvruchtbaar voor een bepaald gewas (de uitputting)? Waardoor wordt de vruchtbaarheid hersteld, en welke is de werking der meststoffen? Welke waarde hebben bemestingsproeven? Welke is de beteekenis van de braak, van ploegen en omwoelen, van den wisselbouw? Waarin bestaat het ontginnen van een nieuwen bodem?

#### A. De vruchtbaarheid.

Uit het boven aangevoerde is het duidelijk, dat MULDER de vruchtbaarheid in de eerste plaats toeschrijft aan eene ruime hoeveelheid van de gelatineuse komplexen der silikaten en humusstoffen, en aan het gehalte derzelve aan gebonden (geabsorbeerde) kali, ammonia, kalk, magnesia, natron, phosphorzuur. Zijn zij rijk daaraan, dan kunnen zij reeds aan water veel afstaan — nog meer door chemische agentien, als koolzuur, humuszuren, orga-

e) III. 126. Wij zouden thans zeggen door geaktiveerde zuurstof.

nische zuren — en door uitwisseling met zoutoplossingen aan deze bases afstaan. Voorts, alles wat de genoegzame verspreiding van oplosbare stoffen, de noodige oxydatien, het in chemische beweging stellen, de goede rotting of gisting in humusstoffen en in organischen afval bevordert, draagt tot de vruchtbaarheid eens bodems bij. Ten slotte, de physische toestand van den grond, hare losheid, hare poreusheid, hare kapillariteit, dus het vermogen om gassen op te slurpen, water vast te houden en door te laten — dit alles bepaalt evenzeer de vruchtbaarheid.

De humus, als een groote faktor der chemische beweging, wordt door Mulder in hare oude eer hersteld, nadat zij, zooals hij zegt, door Liebig was doodgemaakt. Niet alleen omdat zij koolzuur bij hare rotting voortbrengt, maar ook omdat zij ammoniak en bases in hare gelatineus komplex opneemt, omdat zij organische zuren vormt, die weder oplossend op de geleiachtige silikaten werken, en om nog zooveel meer hetgeen wij nog niet voldoende weten, maar moeten vermoeden.

De praktijk niet alleen, maar ook het wetenschappelijk onderzoek heeft Mulder's meeningen bijgevallen, ofschoon dit zelden of niet erkend wordt. Thans wordt de humus als een integreerend en onmisbaar bestanddeel van den bodem beschouwd, die alle bodemdeeltjes doordringt en bekleedt. L' humus est le quatrième élément constitutif de la terre arable schrijft Déhérain (1898). Die Erhaltung und Vermehrung des Humusgehaltes muss in der Mehrzahl der Fälle als eine der wichtigsten Aufgaben der Bodenkultur betrachtet werden, met die woorden besluit Wollny zijne uitvoerige beschouwingen over het voorkomen, de samenstelling, de werkingen van de humus. Haar nut betoogt hij op dezelfde gronden als Mulder, en voegt er nieuwe bij 1). De vruchtbaarheid des bodems staat in rechtstreeks verband met de humusvorming, zegt

<sup>&</sup>quot;Wollny voert aan: 1° Voor de chemische werkingen: Humusstoffen (zooals bijv. zoogenaamde humuszure ammonia) kunnen minerale stoffen (zelfs phosphorzuur) vastleggen, bases aan zouten ontnemen en op die wijze nuttige bestanddeelen tegen de oplossende kracht van het regenwater in den bodem bewaren. Anderzijds gaan van humuszuren weder oplossende werkingen uit op silikaten en phosphaten; zooals ook van de ontbindingsprodukten van den humus, het koolzuur, de ammoniak. Hierbij worden aangehaald de onderzoekingen van Grandeau, Simon, Eichhorn, Dietrich, Senft (1872, 1875, 1877). Zie ook het onderzoek en de beschouwingen van H. Snyder. C. Bl. Agr. Ch. (1898) 27. 654.

<sup>2°</sup> Voor de physische werkingen: De humus vermindert de te sterke aankleving der deeltjes en alzoo den scheidingsweerstand, die bij ploegen, eggen enz. te overwinnen is. (Puchner, Schachbasian 1889, 1890). Zij maakt zware bodems doorlatender, ligte bodems waterhoudender. Zij verbindt zand en klei tot gekruimelde aarde en vormt dus lossere aggregaten (Schloesing). Zij vereffent de temperatuurswisselingen in den bodem, omdat zij de verwarming zoowel als de afkoeling tempert. Zij bevordert wat men noemt de

de Amerikaan Harry Snyder (1897). En toen de werking der regenwurmen 1) was in het licht gesteld, door wier ingewand als het ware de aarde der gansche bouwlaag doorgaat, erkende men hoezeer die wurmen bijdragen, om de overblijfselen der plantenblaadjes, -stengels, -wortels tot gezonde humus te maken en de aarddeeltjes daarmede te bekleeden 2). Welke belangrijke faktor het leven der mikro-organismen voor de vruchtbaarheid des bodems is, was in 1859 nog onbekend. Eerst in 1860, na de voltooiing van Mulder's werk, kwam Pasteur's beroemde verhandeling in het licht 3), waarin hij de kiemen van lagere organismen, welke overal in de lucht aanwezig zijn, als de oorzaken van gisting en rotting (door de Anaerobien) en van vertering (door de Aerobien) aanwees. En het duurde tot 1877 eer Schlösing en Müntz en later Waring-TON de salpetervorming door de werking eener bakterie verklaarde, die de luchtzuurstof op de ammoniak overdroeg. Wel allerminst dacht men toen aan de mogelijkheid, dat vele der laagste plantaardige organismen en bakteriën, in symbiose met plantencellen, de luchtstikstof in chemische verbinding zouden kunnen brengen. Maar daarom kan men thans te meer waardeeren, dat Mulder steeds aandrong om bij alle vraagstukken der Agrikultuurchemie het onderzoek physiologisch op te vatten en zelf daarin trachtte voor te gaan. "Eene gezonde Agrologie is Physiologie" 4).

Bij deze beschouwingen wordt Mulder niet moede om de uitspraak gedurig te herhalen: "Niet het quantum maar het quale geldt". Het is niet genoeg dat er kali, phosphorzuur, ammonia enz. in den bodem zijn, maar zij moeten in de gelatineuse kom-

<sup>&</sup>quot;Gahre" des bodems, d. i. een zekeren graad van losheid met daaraan gepaard vochtigheidsgehalte en gehalte aan organische bestanddeelen, welke toestand voor het chemisme (dus ook voor de gisting in de organische deelen) het gunstigste is.

¹) Door de proeven van Darwin en anderen is het toch gebleken dat de aarde, die door de regenwurmen als voedsel wordt gebruikt en weder uitgeworpen, met het vocht hunner spijsverteringswerktuigen (dus met fermenten) wordt doortrokken. De organische deelen worden daardoor tot een humus, die meer gistingsproducten en meer minerale stoffen in oplossing geeft dan de aarde, welke niet door de wurmen is heengegaan. Ook de mieren en andere dieren dragen tot de humusvorming bij. Zie Wollny's werk: Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildung mit Rücksicht auf Bodenkultur (1897). S. 33—43.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Ik kan niet nalaten hier te vermelden, dat in December 1868 de bekende Dr. Broers te Utrecht mij in een gesprek opmerkzaam maakte van hoeveel belang het zou zijn om in plaats van chemische analysen te doen, eerst eens nauwkeurig het dierenleven in den bodem te bestudeeren. Hij had vele waarnemingen gedaan, die hem van het gewicht van dat dierenleven overtuigd hadden.

Ik vermoedde toen niet, hoe juist Dr. Broers gezien had en dat een twaalftal jaren later eene reeks van de belangrijkste ontdekkingen op dat gebied zou aanvangen.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) C. R. **50**, 303, 849.

<sup>4)</sup> III. 434.

plexen (silikaten en humus) gebonden zijn: in gunstige hoeveelheid, in gunstige verhouding, in gunstigen toestand, teneinde zoowel genoegzaam gebonden te zijn om niet door de regens uitgespoeld te worden, als genoegzaam toegankelijk om de planten in eene groeiperiode voldoende te verzorgen. De vereischte hoeveelheid bases, phosphorzuur enz. moet in de vereischte koncentratie aan de planten aangeboden worden, en daarvoor moet de chemische beweging krachtig genoeg zijn. Voortdurend verzet Mulder zich dus tegen de plompe quantiteitsleer, die toen de Agrikultuurchemie beheerschte. Deze gaf slechts acht op de geheele hoeveelheid kali, phosphorzuur, stikstof enz., en liet het quale buiten beschouwing.

De humus kan in een vruchtbaren toestand zijn, als zij in een zekere chemische beweging is, maar evenzoo onwerkzaam of zelfs schadelijk. De stikstof, in de humus bevat, kan voor een grooter of slechts voor een kleiner deel toegankelijk zijn, voor zooverre zij in ammoniak of andere oplosbare verbindingen overgaat, die de plant kan opnemen 1). Ook dit wordt thans algemeen erkend 2).

Omdat wij nu van die gunstige samenstelling van de gelatineuse stoffen, en van het chemisme in dezelve (de niet afloopende reaktiën, de oplossingen, de uitwisselingen, de gistingen enz.) nog zoo weinig af weten, acht Mulder de grondanalysen, waarin op zoo gebrekkige wijze alleen het quantum bepaald wordt, van weinig waarde. Hij acht ze nog op het standpunt van 1814 (bodemanalysen van Davij) te staan, en geheel onvoldoende; in het bijzonder om de vruchtbaarheid van een bodem voor een bepaald gewas, zooals kina, koffie- suikerriet te bepalen. Al kunnen wij eenigszins bepalen hoeveel losse zouten (sulfaten, chloruren, nitraten, koolzure kalk) voorhanden zijn, en met zoutzuur de hoeveelheid gelatineus silikaat en de daarin gebonden bases trachten te benaderen, wij kunnen niet bepalen, hoeveel in het gelatineuse deel beschikbaar is voor een

<sup>1)</sup> Zie: Over den aard der stikstofverbindingen, III. 28.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zoo zeide nog onlangs (1898) Deherain: "Ten onrechte heeft Liebig den stikstofhoudenden mest willen verbaunen, omdat de bouwaarde zooveel stikstof bevat." Hij haalt daarvoor een sprekend voorbeeld aan. In een akker te Limagne in Auvergne bevat de bodem in 1 M. dikte ± 30 000 kilo gebonden stikstof op den bunder. Eene beetwortelenoogst behoeft slechts 100 kilo. Toch moesten op dit veld 300—350 kilo Chilisalpeter aangebracht worden om eene hooge opbrengst te verkrijgen. Daarvoor was dus niet genoeg beschikbare stikstof in den bodem voorhanden. (Revue des deux mondes 1898, 640—673). Het is merkwaardig, dat nog in 1898 een Fransch landbouwkundige het noodig vindt om in eene populaire verhandeling tegen Liebig's theorieën op te komen. Zulk een lang leven hebben de wetenschappelijke dwalingen, die tot de dogmata eener School behooren.

volgend gewas. En daarop komt het toch aan! Voorloopig acht Mulder het beste om de korrelige deelen (die losheid geven) en de fijne deelen (die vastheid geven en water binden, de eigenlijke klei), te onderscheiden van het geleiachtige silikaat dat in verdunde zuren oplosbaar is. Voor dit laatste zou dan eene herhaalde uittrekking met slap, vervolgens met toenemend sterk zoutzuur aan te bevelen zijn.

De toekomst heeft Mulder gelijk gegeven. Ofschoon nog lang vele analysen op het oude standpunt bleven staan, werden toch allengs de verschillende bestanddeelen beter onderscheiden, en werden de zooeven beschreven benaderingen toegepast (uittrekking eerst met water, dan azijnzuur, dan slap zoutzuur of salpeterzuur, sterk zoutzuur, zwavelzuur, enz. <sup>1</sup>).

Doch nog heden moet men erkennen dat men nog niet in staat is het dadelijk beschikbare te bepalen, noch op deze wijze, noch door zoogenaamde absorbtieproeven <sup>2</sup>). Wat deze laatste betreft, terecht komt Mulder — en op juiste gronden — reeds op tegen Liebigs voorschrift hetgeen hij eenzijdig en onjuist acht, om uit de absorbtieproef <sup>3</sup>) met een kalizout de vruchtbaarheid van een bodem af te leiden, op grond daarvan dat elke bouwgrond een zeker, door een getal uitdrukbaar, vermogen zou bezitten om kali te binden <sup>4</sup>).

Wat echter de samenstelling des bodems in het algemeen betreft, zoo wordt thans erkend, dat zij bestaat uit deeltjes, waarvan elk een aggregaat is van 1° zand (quarts en onverweerde silikaten), 2° klei, 3° een komplex van in zuren oplosbaar gelatineus silikaat en van humus en (zoo deze aanwezig is) koolzure kalk in innige menging <sup>5</sup>). De quantitatieve verhouding waarin deze tot elkander staan <sup>6</sup>),

<sup>&#</sup>x27;) Zie: mijne Bodenuntersuchungen in den Niederlanden (1866) Landw. Vers. Stat. VIII. 235—306. Unters. von Thonboden in neuen Alluvien in den Niederl, und von vulkanischen Böden in Deli u. s. w. L. V. St. 1890. S. 239—278. Die Zusammensetzung der Ackererde nach Anleitung der in den vorigen Abhandlungen mitgetheilten Analysen. S. 347—373.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Ad. Mayer verklaart in zijn Lehrb. der Agrik. Chemie 4te Auflage (1895) S. 110/111: "Wir besitzen noch immer kein zuverlässiges Mittel die für das Pflanzenwachsthum in einer Vegetationsperiode verfügbare Stoffe voraus zu bestimmen." Wat de waarde van eene Absorbtieproef betreft, maakt hij opmerkzaam, dat vele nuttige, niet rechtstreeksche meststoffen juist eene verzwakking van het Absorbtievermogen des bodems bewerken.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) d. i. Te bepalen: hoeveel kali een bepaald gewicht van een bouwgrond uit een bepaald volumen van een kali-oplossing van bepaalde sterkte opneemt. Liebig kende bij zulke proeven geene waarde toe aan de basesuitwisseling.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) III. 158.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Schloesing noemt: ameublir, het bekleeden der zanddeeltjes met klei, humussilikaten-komplex, koolzure kalk.

e) Zij moeten elkander als het ware in evenwicht houden. De ganstigste verhouding der hoeveelheden zand, klei, geleiachtig silikaat en humus vormt den vruchtbaarsten bodem.

en de samenstelling van gelatineus silikaat en humus, bepalen grootendeels de vruchtbaarheid, zoowel chemisch als physisch. Zoo hangen daarvan af: de korreligheid, de losheid, het vermogen om water zoowel te absorbeeren als door te laten, het vermogen om de voedingsbestanddeelen zoowel te absorbeeren en vast te houden, als om ze den planteu af te staan. Mag men niet in deze inzichten de natuurlijke ontwikkeling van Mulder's denkbeelden erkennen?

## B. Het verlies aan vruchtbaarheid — de uitputting.

De quantiteitsleer, door Liebig gevolgd, kan ook hier het allerminst baten ter verklaring, al is het natuurlijk geheel in het algemeen waar, "dat daar, waar steeds afgaat en niets bijkomt, de rijk-"dom vermindert 1)". Maar dat eene vermindering van vruchtbaarheid (eene uitputting) alleen evenredig zoude zijn aan eene vermindering van kali, phosphorzuur enz., dus aan de anorganische stoffen, die de planten uit den bodem opnemen en terughouden, dat bestrijdt Mulder, De oorzaken moeten vele zijn. Wat de chemische oorzaak betreft, die moet niet alleen in een tekort aan kali, phosphorzuur enz. maar vooral in hunne te geringe beschikbaarheid bestaan. De gelatineuse verbindingen hebben plaatselijk aan gemakkelijk oplosbare bestanddeelen verloren. Het silikaat moet hersteld worden. Er kan kali, phosphorzuur genoeg zijn, maar zij kunnen te moeilijk in chemische beweging te brengen zijn. Dat er kali-, kalk-, kieselzuur-planten zouden zijn (Liebig), dat één basisch bestanddeel zulk eene beteekenis voor de ontwikkeling der plant zoude hebben, dat de anorganische bestanddeelen zulk een overwegenden rol zouden spelen, — dat acht Mulder ongerijmd<sup>2</sup>). Hij neemt dus ook niet aan, dan in zeer beperkte mate, dat de grond minder vruchtbaar wordt voor een gewas, omdat zij voor eene plant, die men eene kalkplant gelieft te noemen, te weinig kalk bevat — voor eene andere kaliplant, die men eene kaliplant acht te zijn, te weinig kali. Nog veel meer verwerpt hij, dat de plant schadelijke uitwerpselen zoude afscheiden, die op den duur den bodem voor haar zouden bederven, zooals Liebig dat wel eens beweerd heeft.

Het is geheel onjuist, dat men uit de berekening van hetgeen een gewas aan anorganische bestanddeelen uit den bodem wegvoert — of wel uit eene analyse des bodems vóór en na een gewas — zou kunnen afleiden hoeveel die bodem in vruchtbaarheid is afge-

<sup>1)</sup> III. 424.

<sup>2)</sup> III. 329.

nomen (Proefnemingen van Magnus). Gronden immers die voor verschillende gewassen waren uitgeput, werden alle door een en denzelfden stalmest in vruchtbaarheid hersteld 1).

Een voortdurende bouw van hetzelfde gewas, gedurende eene reeks van jaren op denzelfden bodem, acht hij dus zeer goed mogelijk, indien de goede physische toestand en de chemische beweging daarin onderhouden worden, zooals niet alleen de proefnemingen van Gilbert en Lawes, maar ook de ervaringen in zoovele oorden bewijzen <sup>2</sup>).

Er moeten dus nog andere oorzaken zijn voor het zoogenaamde uitbouwen der akkers <sup>3</sup>) voor een bepaald gewas, dan enkel een te kort aan nuttige minerale bestanddeelen <sup>4</sup>) door een vroeger gewas ontstaan.

De chemie staat hierbij verlegen. Liebig's uitspraak: "die Dauer "der Fruchtbarkeit eines Feldes steht im Verhältniss zu der Quan-"tität der Bodenbestandtheile; die Erschöpfung steht im geraden "Verhältniss zu dem Theil dieser Quantität, welche der Boden "jährlich zu einer Ernte abgegeben hat"; deze uitspraak, die weder alleen het quantum betreft, leidt op een dwaalspoor. Mulder wijst op de onkruiden en parasieten die vernietigd moeten worden. Deze kunnen oorzaak zijn dat een veld een bepaald gewas moede wordt. Lucerne wordt soms aangetast door een parasiet, die de wortels vernielt, en zich overplant op een spoedig opvolgend gewas van lucerne. Tabak en andere planten zijn vergezeld door hare eigene onkruiden, en hare voortgezette kultuur wordt daardoor gekweld, Bovendien planten zich bepaalde insekten in den bodem bij voorkeur voort bij de aanwezigheid van bepaalde gewassen. Andere planten groeien regelmatig jaarlijks op hetzelfde veld voort, zooals aardappelen, beetwortelen, kool, boonen. Tarwe kan bij voortgezette kultuur slecht gedijen, maar zij kan ook 20-40 jaar achter elkander volgen. Zoo men het onkruid in den zomer verstoren kan, is aan den tarwebouw een betere uitslag verzekerd<sup>5</sup>).

Hoe juist MULDER in dit alles gezien heeft, is later gebleken. Meer en meer hebben de waarnemingen geleerd, dat onkruiden en parasieten oorzaken zijn van onvruchtbaarheid en van het moede worden van den bodem voor een bepaald gewas. Ik behoef slechts te wijzen op het klassieke onderzoek van den op dit gebied het

<sup>1)</sup> III. 384-405.

<sup>2)</sup> IV. 244. Tarwebouw gedurende 20-40 jaren (DE GASPARIN).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) III. 400.

<sup>4)</sup> III. 251.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) IV. 243-246.

meest beroemden Kühn, die de oorzaak der "Rübenmüdigkeit" van een veld gevonden heeft in de voortplanting eener Nematode, en die in het kweeken van "vangplanten" het geneesmiddel heeft ontdekt <sup>1</sup>).

## C. Herstelling der vruchtbaarheid. Bemesting.

De herstelling en onderhouding der vruchtbaarheid is op het standpunt van Mulder niet alleen door bemesting te verkrijgen, maar door het onderhouden van al de gunstige physische en chemische toestanden die boven geschetst zijn.

De bemesting kan niet alleen tot doel hebben, om het verlies van anorganische stoffen te dekken, en bovendien wat meer gebonden stikstof aan te voeren dan de bodem zelf (als ammoniak) uit de lucht trekt gedurende den duur der groeiperiode. Men moet haar uit een ruimer oogpunt beschouwen. Het bemesten van een land dat in kultuur moet gebracht worden is: het vormen van een geleiachtig silikaat-humeusdeel. Het bemesten van een kultuurbodem is het onderhouden daarvan.

De mest dient niet alleen om het quantum aan te vullen maar ook het quale te verbeteren. Absorbtie, inzonderheid die met uitwisseling der bases, is de hoofdzaak. De mest moet niet alleen het gelatineuse deel verrijken, maar ook zulk eene metamorphose in hetzelve bewerken, dat de nuttigste bestanddeelen (kali, phosphorzuur enz.) daaruit loskomen. De mest bemest den grond, niet de planten. Men moet dus niet met Liebig het woord mest door het woord voedingsmiddelen vervangen. De toestand in den bodem, niet alleen de voorraad, moet uitgangspunt zijn 2). De schrale quantiteitsleer kan hier niet helpen en voert tot dwalingen.

Door Liebig en zijne navolgers is voorzeker erkend dat de organische mest koolzuur en ammonia voortbrengt, die oplossend en daardoor nuttig werken; ook is door hem aan eene bemesting met gips de beteekenis toegekend om ammoniak te binden; en aan keukenzout en ammoniakzouten om oplossend op de phosphaten in den bodem te werken <sup>3</sup>); doch Mulder acht al deze verklaringen eenzijdig en gebrekkig. Want de metamorphose van het geleiachtig silikaat- en humeuse bestanddeel des bodems moet hier in de eerste

<sup>&#</sup>x27;) Zie C.blatt. f. Agric. Ch. (1880) IX 859 en (1883) XII, 67. Als Brassica Oleracea op zulk een veld in April wordt gezaaid dan kruipen de larven in hare wortels. Worden 4—5 weken later deze planten uitgehaald en op een hoop te rotten gezet, dan worden de aldus gevangen Nematoden vernietigd.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) III. 426-428.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) IV. 119-135.

plaats in het oog gehouden worden, en de organische zuren van den bodem en den mest zijn evenzoo oplosmiddelen. Zouten in den mest, zooals ammoniakzouten, gips enz. brengen substitutiën voort, waardoor kali, magnesia enz. in het bodemvocht treden. Als men mest met ammonia, kalkzouten enz., kan de nuttige werking in een vrijworden van kali bestaan.

Voor elke meststof, minerale en organische, gaat dus Mulder de mogelijke werkingen na, zooals die toen waren na te speuren 1); vooreerst wat zij waard zijn door haar gehalte aan nuttige bestanddeelen — ten tweede voor de opbouwing van het geleiachtige silikaat-humus-komplex — ten derde voor het onderhoud der chemische beweging 2).

Hij trekt daaruit het gevolg dat eene algemeene aanprijzing van eene meststof niet mogelijk is. Immers bovengenoemde werkingen hangen af en van den toestand van elken bodem en van het te verbouwen gewas. Wat voor één gewas of éénen akker nuttig is, kan minder nuttig zijn of nutteloos voor een anderen grond of een ander gewas. Ook hebbe men in het oog te houden den tijd wanneer en gedurende welken de nuttige werking van den mest (aanvoer en losmaking) voor het gewas moet uitgeoefend worden. Daarom hebben tot nog toe de bemestingsproeven zoo weinig licht gegeven, en bezitten zij zoo weinig waarde. Zij golden slechts voor de toestanden, onder welken zij genomen werden, en die toestanden zijn nog weinig of niet bekend.

Het valt Mulder dus gemakkelijk aan te wijzen, waarom Liebig's welbekende minerale kunstmest 3) volkomen mislukt is; die mest

<sup>1)</sup> IV. 2-96.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Een voorbeeld: Eene bewerking met ammonia of ammoniakzout (door Liebig in 1846 en 1856 meestal onnoodig verklaard, omdat de lucht genoeg ammoniak levert) acht Mulder niet alleen nuttig omdat zij veel chemische beweging veroorzaakt, door substitutie in het komplex, en kali enz. losmaakt, maar ook om de ammonia zelve.

De bewering van Liebis daarentegen, dat een acre die 10000 pond stikstof, op 10 duim dikte, bevat, niet door 30-60 pond ammoniak tweemalen zoo vruchtbaar kan gemaakt worden, is ongegrond. Waarom zou dit niet mogelijk zijn, vraagt Mulder, wanneer deze ammonia substitueerend en oplossend werkt. IV. 103.

Een quantitatieve analyse van organischen mest ter bepaling van C, H en N gehalte, zooals dit toen wel gedaan werd, verwerpt hij natuurlijk, omdat deze niets leeren kan betreffende hetgeen daaruit door chemische beweging (rotting, gisting enz.) als oplosmiddelen en als voedsel kan vrij worden. (IV. 151).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Liebig had 16 morgen slechten grond met zijnen mineralen kunstmest bemest. Vier jaren bleven de goede vruchten uit. Eerst stalmest kon de vruchtbaarheid herstellen en toen hadden de kosten f 8000 bedragen (1855). De oude landbouw, zegt Mulder, zou dit voor veel minder gedaan hebben. IV. 313. Alle landbouwers die dezen kunstmest aanwendden, bevonden dien onwerkzaam. Liebig heeft dit later moeten erkennen, maar hij schreef het aan verkeerde oorzaken toe.

berustte op het beginsel, dat slechts de verarming aan minerale voedingstoffen te vergoeden is; de chemische beweging in den bodem bleef daarbij buiten beschouwing. Evenzoo kon Mulder op grond zijner beschouwingen betoogen, dat men van de ervaring van alle tijden niet behoeft af te wijken: dat stalmest de beste is; en dat een kunstmest eerst dan daarmede gelijk staat, als zij al dezelfde werkingen uitoefent, en zoowel in het quantum als in het quale de vruchtbaarheid onderhoudt 1).

Die uitspraak van Mulder wijkt niet af van de meeningen, die thans in de wetenschap gehuldigd worden. Op alle gronden die niet sterk humeus zijn, zegt Wollny (1897) wordt de hoogste opbrengst slechts dan verkregen als men mest aanwendt, die rijk is aan organische stoffen. Zelfs kan door te rijke bemesting met mineraalmest de toestand des bodems verslechterd worden. Eene waterige oplossing van chloruren, sulfaten, nitraten doet de klei wel koaguleeren (kruimelen), maar als zij uitgespoeld zijn slibt zich de aarde juist dichter ineen (Ad. Mayer, Hilgard)<sup>2</sup>). Daarom kan eene eenzijdige salpeterbemesting schadelijk zijn en wordt dat nadeel door meerdere humusvorming hersteld.

Mulder's beschouwingen over vruchtbaarheid en over meststoffen waren toen van veel beteekenis. Zij zijn het ten deele nog. Nog lange jaren heeft de plompe quantiteitsleer in de hoofden der zoogenaamde wetenschappelijke landbouwers en der landbouwonderwijzers gespookt, nadat zij zich tusschen 1840 en 1860 een weg had gebaand in de wetenschap en in de landbouwkringen dieper en dieper was doorgedrongen. De leer van kali-kalk-kiezelzuur-planten heeft zich nog lang doen gevoelen. Veel langer echter de leer, dat eene vermindering van vruchtbaarheid rechtstreeks aan het verlies van minerale bestanddeelen is toe te schrijven en dat eene chemische analyse kan aanwijzen wat in de bemesting moet aangevoerd

<sup>&#</sup>x27;) Zij mcet:

<sup>1°.</sup> Eene voldoende hoeveelheid minerale bestanddeelen bevatten.

<sup>2°.</sup> Bij ontbinding ammoniak ontwikkelen, die zorgt, dat de aangevoerde minerale bestanddeelen geen dood in den bodem vastgelegd kapitaal blijven, maar door de uitwisseling der bases in beweging blijven.

<sup>3°.</sup> De trage humusstoffen in beweging brengen.

<sup>4°.</sup> De salpetervorming bevorderen.

<sup>5°.</sup> Organische zuren en koolzuur voortbrengen. Mulder uit daarbij de meening, dat de bij rotting of gisting vrij wordende ammoniak werkzamer is dan de ammoniak die reeds in den bodem is vastgelegd. IV. 118 en 146.

<sup>2)</sup> Dit is het verschijnsel der "zucht", bekend in de Dollardpolders, vooral na overstrooming met zeewater. Deze klei verliest dan tijdelijk hare groote vruchtbaarheid.

worden. Zoo heeft men nog lang gemeend, ingeval de analyse betrekkelijk weinig kalk of phosphorzuur in den bodem aantoonde, dat een aanvoer van kalk, van kali, van phosphorzuur dadelijk aangewezen was en heil zou aanbrengen. Of die weinige kali misschien niet in een gunstigen toestand in het gelatineuse silikaathumaat aanwezig was en eene vermindering van vruchtbaarheid misschien niet aan andere oorzaken was toe te schrijven — b. v. achteruitgang in losheid, vochtigheidstoestand, humusgehalte — daarop werd niet gelet, ja zelfs daarom werd niet gedacht 1).

## D. De mechanische bewerking van den bodem.

De beteekenis van de braak en van de mechanische bewerking van den grond, door ploegen, eggen, omwoelen  $^2$ ), mag niet eenzijdig opgevat worden als enkel bevordering van verweering der silikaten, waardoor mineraal voedsel in oplossing komt, zooals zulks wel, inzonderheid door Liebig, werd voorgesteld  $^3$ ), in die mate zelfs dat hij beweert, dat de landbouwer door eenige zouten (als NaCl,  $KNO_3$ ,  $H_4N$  zouten) de braak en het omwoelen vervangen kan. Deze zouden dan mineraal voedsel in oplossing brengen.

Terecht vraagt Mulder: wat is er nog verweerbaars, althans in korten tijd, in de reeds eeuwen bebouwde gronden. De eigenlijke kleideeltjes en de geleiachtige silikaten zijn reeds produkten van verweering; die verweering zou dus alleen gelden voor de nog onverweerde brokstukjes der rotsgesteenten, veldspaat, glimmer, hornblende, augiet enz. De tand des tijds knaagt voorzeker daaraan, maar hoe langzaam? De nuttige werkingen van braken, ploegen en omwoelen moeten dus anders verklaard worden.

<sup>&#</sup>x27;) Ik heb daarvan voor eenige jaren (1890) voorbeelden uit Deli en Java medegedeeld. Deze betroffen niet raadgevingen van mesthandelaars (waarvan velen altijd met een universeelen of een specifieken mest, welke onfeilbaar is, gereed staan) maar van wetenschappelijke proefstations in Duitschland. Gaf de analyse van den bodem waarop tabak wordt geteeld, wat minder kali of kalk of phosphorzuur, fluks werd voorgeschreven kali-kalk-phosphorzuur-mest te geven. Nu is de gerooide boschgrond, die in Deli zoo uitnemenden tabak voortbrengt, van vulkanischen oorsprong en bevat betrekkelijk weinig kali. Het is bewezen dat hare groote vruchtbaarheid, om in den korten groeitijd veel en voortreffelijk tabaksblad voort te brengen, van hare losheid, humusrijkheid en vochtigheidstoestand afhangt (zie mijne onderzoekingen daaromtrent in Landw. Vers. Stat. (1890) 37. S. 375—418. Ueber die Ursachen der Fruchtbarkeit des Urwaldbodens in Deli und Java für die Tabakskultur und der Abnahme dieser Fruchtbarkeit.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) IV. 192—203. 257—265.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Liebig beweert bovendien, dat de braak voornamelijk geldt voor de graangewassen en dat een voorraad oplosbaar kiezelzuur nevens de alkaliën eene hoofdvoorwaarde is voor hunnen wasdom. Aardappelen en beetwortelen voeren geen kiezelzuur weg en hebben dus geene behoefte aan braak. Mulder bestrijdt die meening natuurlijk.

Verrijkt zich de bodem daarbij uit de atmospheer, zonder dat iets weggevoerd wordt, tevens treedt de werking der zuurstof op; die gedesoxydeerde bestanddeelen weder oxydeert en die de organische overblijfselen van een vroeger gewas tot ontleding en tot sterkere chemische beweging brengt. Hij acht het niet onwaarschijnlijk, dat de minerale bestanddeelen houdende humus [hij noemt deze: dubbelhumaten van potasch, kalk, magnesia, soda] die moeilijk ontleedbaar zijn, door de organische beweging, d. i. door de rotting en oxydatie bij het braken en het keeren van den grond, ontleed worden. Zoodoende stellen zij bases beschikbaar voor het geleiachtige silikaat, dat ze opneemt (absorbeert) en daarmede haar vroeger geleden verlies weder aanvult 1).

Het is dus geen afbreken, maar een opbouwen van het geleiachtige silikaat, dat door braken en keeren bewerkt wordt. Wordt er tevens gemest, dan worden meststoffen en bodem tot een geheel verbonden.

Doch het chemische deel der nuttige uitwerking staat niet op den voorgrond <sup>2</sup>). Er is veel meer. Gedaalde bestanddeelen van vroegere bemestingen en in het algemeen wat uit den bovengrond opgelost en in den ondergrond vastgelegd is, wordt naar boven gebracht. De kapillaire opzuiging van het water uit den ondergrond naar boven wordt bevorderd. Bovenal wijst Mulder daarop, dat de physische toestand verbeterd wordt en dat insekten en onkruiden vernietigd worden.

#### E. Wisselbouw.

Betreffende den wisselbouw, die het braken vervangen kan, verklaart Mulder zich alweer tegen eene verklaring, die slechts voor het quantum der minerale bestanddeelen en hunne verhouding oog heeft, dus tegen Liebig's dogma <sup>3</sup>):

"Auf der ungleichen Menge und Beschaffenheit der mineralischen Nährmittel und dem ungleichen Verhältnisse, in dem sie zur Entwicklung der verschiedenen Pflanzengattungen dienen, beruht die Wechselwirthschaft." Die leer kan slechts in beperkte mate gelden.

<sup>&</sup>quot;) Mulder ging zeker te ver, als hij hier, zoowel als op andere plaatsen in zijn boek, nog allerlei mogelijkheden stelde, om daaruit verklaringen af te leiden. Zoo b.v. deze: kreen- en apokreen-zuur vormen innige verbindingen met aluinaarde; als nu zulk eene verbinding gedurende het braken en ploegen ontleed wordt, dan komt de vrije aluinaarde, onder den invloed van nieuw gevormd gelatineus kiezelzuur; zij vormt dan eene geleiachtige kiezelzure aluinaarde, die bases opneemt en dus dit deel des bodems vergroot. Evenwel, Mulder stelt slechts de mogelijkheid.

<sup>2)</sup> IV. 193.

<sup>3)</sup> IV. 249.

"Ik ga de quantiteitsleer niet geheel voorbij," zegt Mulder, "maar ik begrijp in haar niet alles" 1). Bovendien geldt zij niet den ganschen voorraad, maar slechts het in het geleiachtige silikaat beschikbare. Mulder geeft zelfs chemische verklaringen in dien zin ten beste<sup>2</sup>), die naar het mij voorkomt ook toen wel wat ver gingen<sup>3</sup>). Maar buiten de zoo ingewikkelde chemische werkingen, in verband met de verschillende behoeften der planten en den verschillenden groeitijd, wortelontwikkeling enz., bestaan er nog vele andere redenen die voor het nut van den wisselbouw pleiten. Zoo wijst Mulder daarop, dat het eene gewas veel meer overblijfselen nalaat dan het andere en dat eene ontleding daarvan, en vooral eene snellere ontleding, aan een volgend gewas ten goede kan komen. Ook de diepgang der wortels bepaalt den wisselbouw, omdat planten met dieper gaande wortels uit diepere lagen voedsel kunnen trekken en de overblijvende wortels bovendien in hunne ondergeploegde overblijfselen den bovengrond bemesten met hetgeen zij uit den ondergrond geput hebben. In een wisselstelsel moeten gewassen opgenomen zijn die veel bewerking en ook zomerploegen behoeven 4).

Want vooral op de onkruiden en parasieten vestigt Mulder het oog. Hij weet dat de eene plant de onkruiden eener andere kan verdelgen. Hij haalt de Candolle's voorschrift aan: In een wisselstelsel moet een gewas voorkomen, dat door hare schaduw onkruiden schaadt en doet sterven.

MULDER schrijft dus geheel terecht aan den wisselbouw een groote beteekenis toe, wegens den invloed die dezelve heeft op de verdelging van onkruiden en parasieten, zooals ik reeds op blz. 22 heb uiteengezet.

Ten slotte: Mulder is zeer getroffen door Boussingault's en Ville's proeven, die de groote beteekenis bewijzen van de Legumi-

De grootere verarming van het gelatineuse deel aan eene basis, door een voorgaand gewas voortgebracht, kan maken, dat eene tweede basis voor een ander gewas, hetwelk van die tweede basis meer behoeft, weer beschikbaar wordt, omdat deze in het silikaat betrekkelijk overvloediger wordt.

Eene plant, die veel kiezelzuur uit dit silikaat opneemt, geeft daardoor aanleiding, dat daaruit ook meer bases vrijkomen, die door vlakte-aantrekking teruggehouden voor een volgend gewas beschikbaar zijn.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) IV. 250.

<sup>2:</sup> IV. 247.

<sup>3)</sup> Zij luiden aldus:

<sup>&</sup>quot;) Merkwaardig is het, dat Mulder hierbij in het licht brengt waarnemingen als deze: tarwe geeft na aardappelen of beetwortelen geene goede opbrengst, omdat zij dan te laat wordt gezaaid, zoodat de grond in het vochtig najaar niet goed bearbeid kan worden, zooals de tarwe voor zijne wortels zulks verlangt.

mosen in den wisselbouw, in zooverre zij een veel vruchtbaarder bodem voor de granen achterlaten 1).

Ook dit punt besprak ik reeds op blz. 15—16 als een bewijs van 's mans juisten blik.

### F. Ontginning.

Het ontginnen <sup>2</sup>) is dus bij Mulder niet het toevoeren van mest, maar het in een geschikten toestand brengen van het gelatineuse bestanddeel, door dit met bases, ammoniak, phosphorzuur te verzadigen en met organische stoffen te verrijken; alles tot opwekking van scheikundig leven. Bevat nu een grond geen in verdunde zuren oplosbaar silikaat en geen goede humus, dan kunnen ook de meststoffen niet helpen, zooals de ervaring leert omtrent schrale nieuwe zandgronden. De regens spoelen de meststoffen weg <sup>3</sup>). Men moet silikaat aanbrengen zooals portland-cement, zacht met kalk gebrande klei, of klei met kalk. Vervolgens, als genoeg geleiachtig silikaat aanwezig is, zoo kan dit door een 2000 kilo phosphorzuur, 400 kilo kali, 6—10 duizend kilo kalk, benevens eene hoeveelheid sulfaten (van magnesia en natron) met phosphorzuur en bases verzadigd worden, zoodat een vruchtbare grond gevormd is.

#### SLOT.

Het boek is kunsteloos uit de pen gevloeid, zonder aanspraak op een schoonen letterkundigen vorm. Het vormt, met uitzondering van sommige gedeelten, geene onderhoudende lektuur, al is het gekruid met die kernachtige en krachtige beelden, waarvan Mulder zich in zijn schrijven pleegt te bedienen — beelden, die hem als man des volks, maar vooral als een krachtigen geest kenschetsen 4).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) III. 106.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) IV. 307.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Dit wordt thans algemeen erkend. Zoo zegt Ad. Mayer: Als de bodem absorbeerende bestanddeelen mist (dus gelatineuse silikaten en humus) dan helpt de mest weinig en kan zelfs de bodem weinig mest verdragen. Dan moet dikwijls, maar zwak bemest worden. In den natten wintertijd aangebrachte mest wordt door de regens uitgespoeld. Zware bodems kunnen veel mest verdragen (Lehrb. Agr. Ch. II. 1. S. 77—94).

<sup>4)</sup> Enkele voorbeelden:

<sup>&</sup>quot;Bijaldien het menschelijk geslacht gevoed wordt, zooals Liebig het van planten in de toekomst voorspelt", namelijk met bepaalde voedselrecepten voor elk gewas, "zoo is het in zes jaar op zijn langst uitgestorven en onderwijl ligt elk op zijn bed zijn dood af te wachten". II. 485.

Het is een studieboek, waarin zeer dikwijls herhalingen voorkomen, niet alleen om op het verband met vorige beschouwingen te wijzen, maar vooral om het gewicht derzelve te versterken. Het bevat eene doorloopende bestrijding van Liebig's leeringen en evenzoo eene aanwijzing van Liebig's inkonsequentiën, leeringen die toen oppermachtig de Agrikultuurchemie, ja, de gansche landbouwwetenschap beheerschten.

Uit het bovenbeschrevene kan men, zoo ik hoop, eenigszins opmaken in hoeverre Mulder tot die bestrijding recht had.

Liebig gaf zijn stelsel in afgeronde leerstukken (dogmata), die volgens zijne overtuiging de landbouw-wetenschap hadden herschapen en haar verder geheel moesten leiden. Voor de verschijnselen gaf hij chemische verklaringen, die den schijn wekten alsof zij nu afdoende verklaard waren, en die dus het verder onderzoek afsloten of althans aan zijne (Liebig's) kluisters vastlegden.

Mulder beijvert zich daarentegen de samengesteldheid der vraagstukken in het licht te stellen en haar geenen dogmatischen band aan te leggen. Telkens doet hij de armoede der wetenschap uitkomen. Hij tracht voorzeker veel te verklaren, inzonderheid uit de leer der gelatineuse silikaten — ja soms te veel — maar toch altijd op eene wijze die de vraagstukken niet afsluit, maar openstelt. Op bijna elke bladzijde van zijn boek dringen zijne uiteenzettingen en verklaringen tot nader onderzoek.

Wijst Liebig steeds de oude landbouw-praktijk terug, Mulder maakt ze zich ten nutte.

Niet Mulder, maar Liebig heeft in Duitschland en elders de richting van het onderzoek beheerscht en eerst langzaam heeft men zich daaraan ontworsteld. Men blijft het echter een groote verdienste van Liebig's bemoeiingen achten, dat hij zulk een krachtigen stoot aan de Agrikultuurchemie gegeven en juist door zijne orakelspreuken belangstelling en leven gewekt heeft — een leven, dat het aanzijn gegeven heeft aan die talrijke proefstations, die thans

<sup>&</sup>quot;Humuszuur is een konservatief beginsel in den bouwgrond; daarom niet passende in dezen liberalen tijd". II. 442.

Die niet gelooven wil, dat bij het vraagstuk der uitputting des bodems het quantum te sterk wordt uitgesproken en het quale op den achtergrond gedrongen, "hij ete eenige dagen paardenhaar". III. 408.

<sup>&</sup>quot;De bodem is geen entrepôt, maar een trafiek". III. 430.

<sup>&</sup>quot;Liebig's minerale kunstmest is eene eenzijdigheid die ten slotte voor de koele ervaring nedervalt, als een hollend paard voor een muur". I. Inleiding blz. 8.

Opmerkende, dat het treurig zou gesteld zijn met de verstoring van het onkruid, als men naar Liebig braken en ploegen naliet, roept M. uit: "Rheum kan geen surrogaat zijn van lichaamsbeweging", IV. 269. enz. enz. enz.

Duitschland en de andere Germaansche Staten overdekken en ook in Engeland, België en Frankrijk nagevolgd zijn.

Adolf Mayer 1) zegt: Die moralische Bedeutung von Liebig's Auftreten wird nicht geleugnet werden können, wenn es auch der scharfprüfenden Kritik immer mehr und mehr gelingen sollte, das eigentliche Greifbare seiner Leistungen auf dem Gebiete der Agrikulturchemie, das in einem in sich abgeschlossenem Satz fertig dargestellt werden könnte, in ein Nichts auf zu lösen 2).

Het komt mij echter voor, dat het veel gelukkiger voor de ontwikkeling der Agrikultuurchemie zoude geweest zijn, als niet Liebig's maar Mulder's denkbeelden school gemaakt hadden. De dwalingen van Liebig zijn alle moeten wederlegd worden en nog heden ten dage worden zij wederlegd. Zij hebben dus in 't eerst geene gelukkige richting aan het onderzoek gegeven, al heeft, zooals van zelf spreekt, het onderzoek steeds meer licht gebracht en den goeden weg terug doen vinden.

Iets dergelijks komt in alle tijdvakken der wetenschap voor. Zoo klaagt Duhem nog dezer dagen, dat Berthelot, die gedurende eene reeks van jaren de chemie en de chemiei in Frankrijk beheerscht, door zijne Thermochemische dogma's de studie in verkeerde banen gevoerd heeft. In plaats van aan Berthollet en St. Claire Deville aan te knoopen en de Thermodynamiek van Moutier te erkennen, heeft hij in Frankrijk door zijne eenzijdige en apodiktische wetten de ontwikkeling der chemie in physische richting tegengehouden 3), die sinds in Duitschland, Nederland, Zweden op grootsche wijze is verkregen 4).

De denkbeelden van Mulder, ofschoon zijn werk in het Hoogduitsch is vertaald <sup>5</sup>), hebben geringen invloed uitgeoefend. Toch waren zij de betere, zooals uit het boven aangevoerde gebleken is en zooals de lezing van de nieuwste handboeken van Agricultuur chemie ons leeren kan <sup>6</sup>). Men kan thans beweren, dat de vooruitgang der Agrikultuur-chemie en -Physiek, al is zij betrekkelijk nog

<sup>1)</sup> Lehrb. II. 1. S. 84.

<sup>2)</sup> Ik kursiveer.

<sup>3)</sup> Thermochimie à propos d'un livre récent de M. M. Berthelot Paris 1897. Une science nouvelle : la Chimie Physique. Bordeaux 1899.

<sup>\*)</sup> Wij mogen hierbij voegen, dat Frankrijk sinds de laatste jaren in H. Le Chatelier en in Duhem zelven hoogst verdienstelijke vertegenwoordigers en medewerkers der nieuwe richting gevonden hoeft.

<sup>5)</sup> In 1861 door I. MULLER.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>) B. v. dat van Ad. Mayer 1896 en het werk van E. Wollny: Die Zersetzung der Organischen Stoffe und die Humusbildungen mit Rücksicht auf die Bodenkultur. 1897. Verder de werken van Schlösing, Déherain en anderen.

niet groot, in Mulder's niet in Liebig's richting heeft plaats gehad. Van een voortgezet onderzoek der gelatineuse deelen des bodems (humus en silikaten) en van het chemisme dat daarin plaats heeft ter eener zijde, en van de meerdere aandacht aan de ervaringen en de regelen der landbouwpraktijk ter anderer zijde, heeft een groot deel van den vooruitgang der landbouwwetenschap afgehangen. Men erkent thans ten volle de waarde van Way's proefnemingen en verklaringen, op welke (zooals Ad. Mayer zegt) de latere onderzoekingen na lange dwaalwegen weder teruggevoerd hebben 1), omdat zij de grondslag zijn onzer kennis aangaande het chemisme in den bodem.

De studie der vruchtbaarheid en onvruchtbaarheid des bodems beweegt zich op den door Mulder aangewezen weg. Aan de ervaringen van de landbouwpraktijk wordt recht gedaan. Het onderzoek is weder *physiologisch* geworden, zooals Mulder het altijd verlangd heeft. De beteekenis van het leven der parasitische dieren en planten, de rol der mikro-organismen voor den groei der bouwgewassen wordt nagespoord.

MULDER's werk zal in de geschiedenis der wetenschap een boek

De absorbtieproeven, die na 1859 verricht zijn, van Peters (1860), Knop (1863 en 1864) enz., zelfs die van König (1882), zouden meer licht gebracht hebben, als zij niet onder den invloed van de Liebig'sche leeringen hadden gestaan; ook het voortreffelijk onderzoek (1862) van Rautenberg, die de gelatineuse silikaten op den voorgrond heeft gesteld, ware meer gewaardeerd geworden (zie v. Bemmelen Landw. Versuchsstat. 1877. 21. S. 135-150). Mijne onderzoekingen hebben mij tot de uitkomst geleid, dat de gelatineuse humus-komplexen en dat de gelatineuse silikaten (van aluinaarde, ijzeroxyde, enz.) geene chemische verbindingen zijn in beraalde verhondingen, maar kolloïdale absorbtieverbindingen in onbepaalde verhoudingen. Zij kunnen in hun kolloïdaal waterhoudend komplex allerlei stoffen absorbeeren, zoowel phosphorzuur en bases als geheele zouten (de laatste in de zwakste hoeveelheid). Zij kunnen tevens met zoutoplossingen bases uitwisselen. De absorbtie is van dien aard, dat het evenwicht, hetwelk zich instelt tusschen de absorbeerende stof en de oplossing, eene functie is 1° van de natuur en van den (voor wijziging zeer vatbaren) molairen bouw van het kolloïd, 2° van het specifiek absorbtievermogen voor elke stof (K2O, P2Os enz.), 3° van de koncentratie zelve en 4° van de temperatuur. De vorm dier functie is natuurlijk nog geheel onbekend.

Al de waargenomen verschijnselen, ook het ontnemen en het weder teruggeven van het absorbtievermogen aan den bouwgrond, laten zich in overeenstemming brengen met deze voorstelling.

Indien het schrijver dezes is mogen gelukken om analysen van bouwgronden te geven, die eenige theoretische en praktische waarde hebben en indien hij over het absorbtievermogen des bodems eenig nieuw licht heeft mogen verspreiden, dan erkent hij dat de lezing van Mulder's boek in den aanvang zijner onderzoekingen hem geleid en de richting aan zijn onderzoek heeft gegeven.

Zie Das Absorptionsvermögen der Ackererde. L. V. St. (1877). XXI. 135-191. L. V. St. (1878). XXIII. 265-303. L. V. St. (1888). XXXV 69-136, inzonderheid blz. 136. Zeitschr. Anorgan. Chem. (1900). XXIII. 356-370. Die Absorption von Stoffen aus Lösungen.

van groote waarde blijven en aan het nageslacht bewijzen dat in den tijd, toen de Agrikultuurchemie door den machtigen geest van Liebig als het ware in zijne eenzijdige leeringen was vastgelegd, Mulder door eene onpartijdige studie van al wat tot 1860 was onderzocht en waargenomen heeft getracht: haar weder vrij te maken en voor het meest veelzijdige onderzoek open te stellen, en voorts die leeringen te niet te doen en betere daarvoor in de plaats te stellen.

Toen Mulder op den leeftijd van 57 jaren het boek had geschreven, begon het einde van zijne wetenschappelijke loopbaan te naderen. Hij is op het onderwerp niet meer teruggekomen. Hij had geene school van jongere chemici meer om zich heen, om de uitgebreide chemische en physische onderzoekingen in te stellen. waarvan de onderwerpen op schier elke bladzijde van zijn boek voor het grijpen lagen. Andere hoofdstukken der chemie, vooral de organische, die welhaast door Kekulé tot ongekenden bloei zou gevoerd worden, trokken de aandacht, ook van Nederlandsche scheikundigen, tot zich. Mulder zelf heeft nog in 1863 eene hoogst belangrijke verhandeling over het "Scheikundig gebonden Water" geschreven, verschenen in 1864. Hij publiceerde daarin niet alleen een uitgebreid proefondervindelijk materiaal (oplosbaarheidslijnen van een aantal zouten, dubbelzouten enz.), maar gaf ook vele nieuwe denkbeelden ten beste; zoodat deze verhandeling als een voorloopster mag beschouwd worden van de nieuwe beschouwingen over den toestand der zouten in oplossing en van het evenwicht van een of meer zouten met een oplosmiddel - welke beschouwingen een vijfentwintigtal jaren later opkwamen.

In 1865 verscheen ten laatste van zijne hand eene monographie over *Opdroogende olieën*, nevens enkele kleinere onderzoekingen. In 1867 legde hij zijn Professoraat neder, en verliet voor goed Utrecht, waar hij 27 jaren gearbeid had.

Deze verhandeling is geschreven in de lente van 1898 naar aanleiding van een verzoek van Prof. J. W. Gunning om eene kritisch-historische schets van Mulder's Scheikunde der Bouwbare aarde op te stellen. Gunning had zich voorgesteld om na het verkrijgen van zijn emeritaat (in 1898) eene wetenschappelijke biografie van Mulder te bewerken, maar de ziekte, waaraan hij bezweken is, heeft hem daarvoor de kracht benomen.



# INHOUD.

Blac	dz.
Inleiding	3
Ноогрятик I. De theoretische vraagstukken.	
§ 1. Samenstelling van den bodem en het chemisme daarin.	6
§ 2. De voeding der planten.	
a. Opname van het voedsel uit den bodem in opgelosten of onopgelosten toestand	14
0	21 23 26 27
CLOW.	ə ()







